Strukturs ystematik der $M^{II}Me^{IV}F_6$ - Verbindungsklasse

- Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen -

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

FRIEDHELM STEFFENS

aus Korbach

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Struktursystematik der $M^{II}Me^{IV}F_6$ - Verbindungsklasse

- Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen -

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

FRIEDHELM STEFFENS

aus Korbach

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 12.April 1978
Tag der mündlichen Prüfung: 3.Mai 1978
Berichterstatter: Prof.Dr. D.Reinen
Mitberichterstatter: Prof.Dr. D.Babel

Herrn Prof.Dr. D.Reinen möchte ich für die freundliche Unterstützung sowie für die vielen Anregungen und Diskussionen zu dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546010_0031

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 1

2. Experimenteller Teil 3

2.1. Die Darstellung der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen

2.2. Röntgenographische Untersuchungen 11

2.2.1. Aufnahme der Röntgendiffraktogramme

2.2.2. Röntgenstrichdiagramme

2.2.3. Der Zusammenhang zwischen den Reflexen der hexa- 18
gonalen $LiSbF_6$- und der geordneten kubischen
ReO_3- Struktur

2.2.4. Aufnahmen mit der Guinier-Simon-Kamera 2o

2.2.5. Vergleich der Auswertgenauigkeit: Röntgendif- 21
fraktogramm-Guinier-Simon-Aufnahme

3. Struktureller Teil 23

3.1. Beschreibung der bisher bekannten $M^{II}Me^{IV}F_6$-
Strukturen

3.2. Das $M^{II}Me^{IV}F_6$- Strukturdiagramm und die Ab- 36
grenzung der "Strukturblöcke"

3.3. $M^{II}Me^{IV}F_6$- Fluoride mit kubischer ReO_3- bzw. 41
hexagonaler $LiSbF_6$- Struktur

3.3.1. Phasenumwandlungen von der $LiSbF_6$- in die ge- 51
ordnete ReO_3- Struktur

3.3.2. Struktur und Phasenübergänge von Fluoriden 61
$CrMe^{IV}F_6$ und $CuMe^{IV}F_6$

3.3.3. Der Zusammenhang der hexagonalen Gitterkonstan- 69
ten mit den Fluorlagen der Raumgruppe $R\bar{3}$

		Seite
3.4.	Der Einfluß der Ionengröße und der Elektronenkonfiguration auf den Strukturtyp	75
3.5.	Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung am $CuZrF_6$- Kristallpulver	82
3.5.1.	Neutronenbeugungsuntersuchung	
3.5.2.	Die kubische α-Modifikation	84
3.5.3.	Die trigonale β- und die trikline γ-Modifikation	93
4.	Die Ergebnisse der Ligandenfeldspektroskopie	1o2
4.1.	Der Jahn-Teller-Effekt des Cr^{2+}- und Cu^{2+}-Ions in oktaedrischer Fluorkoordination	1o3
4.1.1.	$CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen	1o4
4.1.2.	Die $Cu_xZn_{1-x}ZrF_6$- Mischkristallreihe	1o8
4.1.3.	$CrHf(Zr)F_6$- Verbindungen	11o
4.2.	$FeMe^{IV}F_6$- Verbindungen	115
4.3.	$NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen	119
4.4.	$CoMe^{IV}F_6$- Verbindungen	124
4.4.1.	Die $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe	129
4.5.	$MnMe^{IV}F_6$- und $MnMe^{IV}F_6.nH_2O$- Verbindungen	132
4.6.	$NiMe^{IV}F_6.6H_2O$- und $CoMe^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungen	136
4.7.	Zusammenfassung	139
5.	EPR-Spektroskopie	143
5.1.	Die Messungen an d^8- Systemen - theoretische Grundlagen	144
5.2.	$NiMe^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungen	148
5.3.	$NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen	158
5.4.	Die Messungen an d^9- Systemen - theoretische Grundlagen	167

		Seite
5.5.	$CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen	174
6.	Möβbauer-Spektroskopie	192
6.1.	Die Untersuchung des $FeZrF_6$	193
6.2.	Die Untersuchung der dotierten Verbindungen $^{57}Fe_{0,01}Cu_{0,99}ZrF_6$ und $^{57}Fe_{0,01}Cr_{0,99}ZrF_6$	2o6
7.	Zusammenfassung	21o
8.	Anhang	216
8.1.	Zusammenfassung der bei Raumtemperatur im $LiSbF_6$- bzw. VF_3- Gitter kristallisierenden $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen	
8.2.	Die Temperaturabhängigkeit von a_k am Beispiel einiger $U^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen	219
8.3.	Die Temperaturabhängigkeit des c/a-Verhältnisses am Beispiel des $Cu(Cr)ZrF_6$	22o
8.4.	Die Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens und des U^{II}-F-Me^{IV}- Verknüpfungswinkels am Beispiel des $NiHfF_6$, $FeHfF_6$ und $FeZrF_6$	221
8.5.	Zusammenstellung der röntgenographischen Ergebnisse der hexagonalen $M^{II}Me^{IV}F_6$- sowie der rhomboedrischen $M^{II}Me^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungen	223
9.	Literaturzitate	288

1. Einleitung

Die Klasse der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen ist im Laufe der letzten zwanzig Jahre eingehend untersucht worden. Diese Untersuchungen, die zum bedeutenden Teil vom Arbeitskreis R. Hoppe durchgeführt wurden, befaßten sich vorwiegend mit kristallographischen Strukturproblemen, wie der Bestimmung des Strukturtyps einer $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindung. Diese Arbeit befaßt sich mit röntgenographischen und spektroskopischen Methoden. Die röntgenographischen Untersuchungen führten zur Charakterisierung bisher nicht beschriebener Verbindungen und zur Bestimmung kristallographischer Phasenübergänge. Eingehender wurden die Strukturbeziehungen zwischen der kubischen geordneten ReO_3-Struktur und dem $LiSbF_6$- Gitter bearbeitet. Dabei standen vier Fragestellungen im Vordergrund:

I. Welche geometrischen und von der elektronischen Struktur der M^{II}- und Me^{IV}- Ionen abhängigen Kriterien bestimmen die Stabilität der beiden Gittertypen?

II. Sind im zugänglichen Temperaturbereich Phasenübergänge zwischen den beiden Strukturtypen beobachtbar?

III. Sind Phasenübergänge in Mischkristallreihen zu finden?

IV. Welchen Einfluß hat der Einbau der stark Jahn-Teller-instabilen Cr^{2+}- und Cu^{2+}- Ionen in die M^{II}- Positionen auf die beiden alternativen Strukturtypen?

Am $CuZrF_6$, das in drei Modifikationen existent ist, wurde eine Neutronenbeugungsuntersuchung durchgeführt.

Die spektroskopischen Untersuchungen an $\ddot{U}^{II}Me^{IV}F_6$- Verbin-

dungen ($\overset{\text{"}}{U}^{II}$= Übergangsmetallion der 1. Übergangsmetallreihe) sollten zu Aussagen über den Einfluß d^{o}- bzw. d^{10}-konfigurierter Me^{IV}- Ionen auf die Art der Bindungspolarisation der $\overset{\text{"}}{U}^{II}$-F- Bindungen führen, im Anschluß an Arbeitskreisuntersuchungen an den strukturverwandten $E_2^{II}\overset{\text{"}}{U}^{II}M^{VI}O_6$-Verbindungen.

Schließlich konnten über die Methoden der Mößbauer-Spektroskopie und der EPR-Spektroskopie Erkenntnisse über die wirtsgitterbedingten und Jahn-Teller- induzierten Verzerrungen der $\overset{\text{"}}{U}^{II}F_6$- Oktaeder in den beiden alternativen Strukturtypen gewonnen werden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Die Darstellung der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbindungen dieses Formeltyps im wesentlichen nach zwei Methoden hergestellt.

Die erste Methode führte über die Auflösung binärer Ausgangsoxide- bzw. Fluoride der zwei- und vierwertigen Kationen in einem Perhydrol/Flußsäuregemisch (1:1- Volumenteile) und anschließendem langsamen Eindampfen unter einem Oberflächenverdampfer zu den Hydraten der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen. Diese Hydrate konnten dann je nach Beständigkeit der Wertigkeitsstufen der Kationen entweder im Fluor- oder im Fluorwasserstoffstrom durch Temperung entwässert werden. So erhaltene Präparate wurden z.T. zur Erhöhung der Kristallinität in zugeschweißten Platintuben (Argon-Schutzgasschweißung) nachgetempert.

Die zweite Methode führte über die direkte Temperung der binären Ausgangsfluoride in Platintuben zu den ternären Endprodukten.

Methode und Präparationsbedingungen, die zur Darstellung der einzelnen Verbindungen gewählt wurden, sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Größere Mengen einzelner Präparate (für Neutronenbeugungsuntersuchungen) wurden analog dargestellt, die Nachtemperung bzw. direkte Umsetzung der Substanzen erfolgte lediglich in einem mit Platin ausgelegten Autoklaven aus Spezialstahl.

Tab.1: Darstellungsbedingungen von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen

Verbindung	Hydrat	Entwässerung im HF-Strom	Entwässerung im F_2-Strom	Umsetzung binärer Ausgangsverb. im F_2-Strom	Umsetzung binärer Fluoride im Pt-Rohr	Nachtemperung im Pt-Rohr
$CuTiF_6$	$CuTiF_6 \cdot 4H_2O$		1d 300°C			
$CuTiF_6$					18h 410°C	
$CuZrF_6$					18h 600°C-900°C	
$CuPbF_6$				4h 400°C		
$CuHfF_6$					18h 600°C-900°C	
$CuSnF_6$	$CuSnF_6 \cdot 4H_2O$		3h 350°C			
$NiTiF_6$	$NiTiF_6 \cdot 6H_2O$	1d 300°C				
$NiZrF_6$	$NiZrF_6 \cdot 6H_2O$	4h 480°C				18h 700°C-800°C
$NiHfF_6$	$NiHfF_6 \cdot 6H_2O$	4h 450°C				18h 700°C-800°C
$NiSnF_6$	$NiSnF_6 \cdot 6H_2O$	4h 450°C				
$NiPbF_6$				5h 475°C		
$CoTiF_6$	$CoTiF_6 \cdot 6H_2O$	1d 300°C				
$CoZrF_6$	$CoZrF_6 \cdot 6H_2O$	4h 430°C				18h 700°C
$CoZrF_6$					18h 800°C	
$CoHfF_6$	$CoHfF_6 \cdot 6H_2O$	4h 430°C				18h 700°C
$CoHfF_6$					18h 800°C	
$CoSnF_6$	$CoSnF_6 \cdot 6H_2O$	4h 400°C				

Tab.2: Darstellungsbedingungen von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen

Verbindung	Hydrat	Entwässerung im HF-Strom	Entwässerung im F_2-Strom	Umsetzung binärer Ausgangsverb. im F_2-Strom	Umsetzung binärer Fluoride im Pt-Rohr	Nachtemperung im Pt-Rohr
$ZnTiF_6$ [1]	$ZnTiF_6.6H_2O$		1d 300°C			
$ZnPbF_6$ [1]				5h 400°C		
$ZnHfF_6$ [1]	$ZnHfF_6.6H_2O$	3h 500°C				18h 900°C
$ZnZrF_6$ [1]	$ZnZrF_6.6H_2O$	17h 360°C				18h 720°C
$ZnSnF_6$ [1]	$ZnSnF_6.6H_2O$	1d 410°C				
$FeTiF_6$					18h 400°C	
$FeSnF_6$					18h 380°C	
$FeZrF_6$					18h 800°C	
$FeHfF_6$					18h 830°C	
$MnTiF_6$	$MnTiF_6.nH_2O$	1d 300°C				
$MnSnF_6$	$MnSnF_6.nH_2O$	5h 460°C				
$MnZrF_6$	$MnZrF_6.nH_2O$	5h 460°C				18h 750°C
$MnHfF_6$	$MnHfF_6.nH_2O$	5h 460°C				18h 750°C
$MnGeF_6$	$MnGeF_6.nH_2O$	4h 200°C				

[1] mit geringen Prozentsätzen an Ni^{2+} oder Cu^{2+}- Ionen dotierte Verbindungen (0,1-10%) wurden analog dargestellt.

Tab.3: Darstellungsbedingungen von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen

Verbindung	Hydrat	Entwässerung im HF-Strom	Entwässerung im F_2-Strom	Umsetzung binärer Ausgangsverb.im F_2-Strom	Umsetzung binärer Fluoride im Pt-Rohr	Nachtemperung im Pt-Rohr
$CrZrF_6$					18h 85o°C	
$CrHfF_6$					18h 83o°C	
$CaGeF_6$	$CaGeF_6.nH_2O$	4h 26o°C				
$CaTiF_6$	$CaTiF_6.2H_2O$	4h 3oo°C				
$SrGeF_6$	$SrGeF_6.nH_2O$	4h 27o°C				
$SrZr(Hf)F_6$					lod 7oo°C	
$SrCeF_6$		Fällung aus perchlorsaurer Lösung bei 1oo°C				
$Zn_xCu_{1-x}F_6$	keine stö-					
x = o,75	chiometri-	4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,5o	schen Hydra-	4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,25	te	4h 45o°C				18h 72o°C
$Zn_xNi_{1-x}ZrF_6$	Hexahydrate	4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,9o		4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,7o		4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,5o		4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,3o		4h 45o°C				18h 72o°C
x = o,1o		4h 45o°C				18h 72o°C

Tab.4: Darstellungsbedingungen von $M^{II}Me^{IV}F_6$-Verbindungen

Verbindung	Hydrat	Entwässerung im HF-Strom	Entwässerung im F_2-Strom	Umsetzung binärer Ausgangsverb. im F_2-Strom	Umsetzung binärer Fluoride im Pt-Rohr	Nachtemperung im Pt-Rohr
$NiSn_xZr_{1-x}F_6$	Hexahydrate					
x = 0,10		4h 420°C				18h 750°C
x = 0,30		4h 420°C				18h 750°C
x = 0,70		4h 440°C				17h 720°C
x = 0,90		4h 440°C				17h 720°C
$CoSn_xZr_{1-x}F_6$	Hexahydrate					
x = 0,10		4h 420°C				18h 750°C
x = 0,30		4h 440°C				18h 750°C
x = 0,50		4h 420°C				18h 750°C
x = 0,70		4h 430°C				18h 750°C
x = 0,90		4h 430°C				18h 750°C
$Fe_{0,01}Cu_{0,99}ZrF_6$					18h 760°C	
$Fe_{0,01}Cr_{0,99}ZrF_6$					18h 700°C	
$Cu_{0,02}Cr_{0,98}ZrF_6$					18h 780°C	
$Cu_{0,10}Cr_{0,90}ZrF_6$					18h 800°C	

Versuche, Verbindungen des Typs

$$"U^{II}Si(Ge)F_6$$
$$"U^{II}Ce(Th)F_6$$
$$"U^{II}RuF_6$$
$$Cr^{II}(Ti,Sn,Pb)F_6 \text{ sowie}$$
$$"U^{III}Me^{IV}F_5O$$

herzustellen, scheiterten bisher aus folgenden Gründen:

$\underline{"U^{II}Si(Ge)F_6}$: ausgehend von den leicht darstellbaren Hexahydraten dieser Verbindungen (Methode Marignac), erfolgte beim Entwässern im HF-bzw. F_2-Strom eine Abspaltung von $Ge(Si)F_4$- Gas. Ausnahmen: $MnGeF_6$, $MgGeF_6$, $CaGeF_6$ und $SrGeF_6$, die keine stöchiometrischen Hydrate bilden und bei vorsichtiger Temperung das anhaftende Wasser abgeben.

Die Reaktion binärer Ausgangsfluoride in Pt-Tuben konnte nicht durchgeführt werden (Mp:GeF_4:-37°C; SiF_4:-9o,2°C).

$\underline{"U^{II}Ce(Th)F_6}$: eine Fällung aus perchlorsaurer Lösung mit Flußsäure (analog Keller-Salzer mit Erdalkaliionen) gelang wegen der offenbar sehr stabilen $"U^{II}$-Aquokomplexe nicht.

Die Temperung der binären Ausgangsfluoride im zugeschweißten Pt-Rohr lieferte bei Temperaturen bis zu 14oo°C glasklare, gefärbte Schmelzflüsse, in denen keine Umsetzung zum ternären Endprodukt erfolgt war.

$\underline{Cr^{II}Ti(Sn,Pb)F_6}$: durch die geringe Beständigkeit des Cr^{II}-Ions in flußsaurer Lösung entfiel die Möglichkeit der Hydratentwässerung. Die Umsetzung binärer Ausgangs-

fluoride führte nur dann zum Erfolg, wenn das vierwertige Kation von hoher Beständigkeit war. Ansonsten erfolgte eine Redoxreaktion:

z.B.: $CrF_2 + SnF_4 \longrightarrow Cr^{III}Sn^{II}_{0,5}Sn^{IV}_{0,5}F_6$.

$\underline{"U^{III}Me^{IV}F_5O}$: es gelang nur folgende Reaktion:

$1/3FeF_3 + 1/3Fe_2O_3 + ZrF_4 \xrightarrow[\text{Pt-Rohr}]{18h,770°C} FeZrF_5O$.

Bei analogen Versuchen mit Cr^{III} und Mn^{III}- Ionen wurden keine stöchiometrischen Oxofluorometallate erhalten.

$\underline{"U^{II}RuF_6"}$: beim $ZnRuF_6$ (aus ZnO und $RuCl_3$) entstand nach 5h im F_2/N_2-Strom bei 350°C ein sehr instabiles Produkt, das im Röntgenbild Reflexe des $LiSbF_6$-Gitters zeigte. Die Verbindung zersetzte sich innerhalb von 7d im N_2- Kolben unter F_2- Abspaltung und Bildung von metallischem Ruthenium.

Zur Präparation der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen wurden binäre Ausgangssubstanzen bzw. Metalle mit einem Mindestreinheitsgrad von 99%, im allgemeinen jedoch von p.a. Qualität der Firmen:

Merck - Darmstadt

Riedel de Haën - Hannover

Zinsser - Frankfurt

Ventron (Alfa-Products) - Montreal

eingesetzt. Selbstdargestellte Ausgangsverbindungen wurden röntgenographisch (ASTM-Vergleich) auf ihre Reinheit hin geprüft.

Die zur Neutronenbeugung erforderliche große Menge von $CuZrF_6$ (2og) wurde in einem Präparationsgang durch Sintern von CuF_2 und ZrF_4 (5d bei 1o75K) gewonnen. Als Reaktionsgefäß diente ein aus einer zunderfesten Hochnickelchromlegierung (Nimomic

75- Firma Nickel-Contor- Zürich) gefertigter Autoklav, dessen Reaktionsraum mit Platin ausgelegt wurde. Das Reaktionssystem wurde über eine Platin-Platin-Presspassung abgedichtet, die in Vorversuchen einem Druck von 15o atü bei 1275K über drei Wochen standhielt (konstanter Innendruck). Die so gewonnene Substanz war hochkristallin, das Röntgendiffraktogramm frei von Fremdreflexen.

Fluoranalyse: F (theor.)= 42,42% F(exp.)= 41,81%/41,92%.

Bei den in Platintuben durchgeführten Präparationen konnte über die Gewichtskontrolle des gefüllten und zugeschweißten Rohres vor und nach der Reaktion, sowie über Röntgendiffraktogramme, der Umsatz und die Reinheit des Produkts sichergestellt werden. Die Reinheit der bereits beschriebenen Verbindungen wurde über einen Reflexlagenvergleich der Röntgendiffraktogramme mit den Literaturdaten überprüft.

2.2. Röntgenographische Untersuchungen

2.2.1. Aufnahme der Röntgendiffraktogramme

Die Vermessung der Substanzen erfolgte mit einem Diffraktometer der Firma Phillips, das mit einem xy-Schreiber gekoppelt war. Als Strahlungsquelle diente eine Cu- Röntgenröhre ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung; Ni-Filter), die mit 35kV und 28mA betrieben wurde. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Pulverdiffraktogramme mit internem Goldstandard aufgenommen. Die zu den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen gehörenden Reflexbilder der verschiedenen möglichen Kristallstrukturen werden im folgenden als Strichdiagramme mit der dazugehörenden Indizierung abgebildet. Es wurde außerdem versucht, die Reflexintensitätsverhältnisse einigermaßen realistisch darzustellen. Die Reflexabfolge der $M^{II}Me^{IV}F_6.6H_2O$ -Verbindungen wurde zusätzlich aufgenommen, da in dieser Arbeit eine ganze Reihe dieser Verbindungen hergestellt und charakterisiert wurde.

2.2.2. Röntgenstrichdiagramme

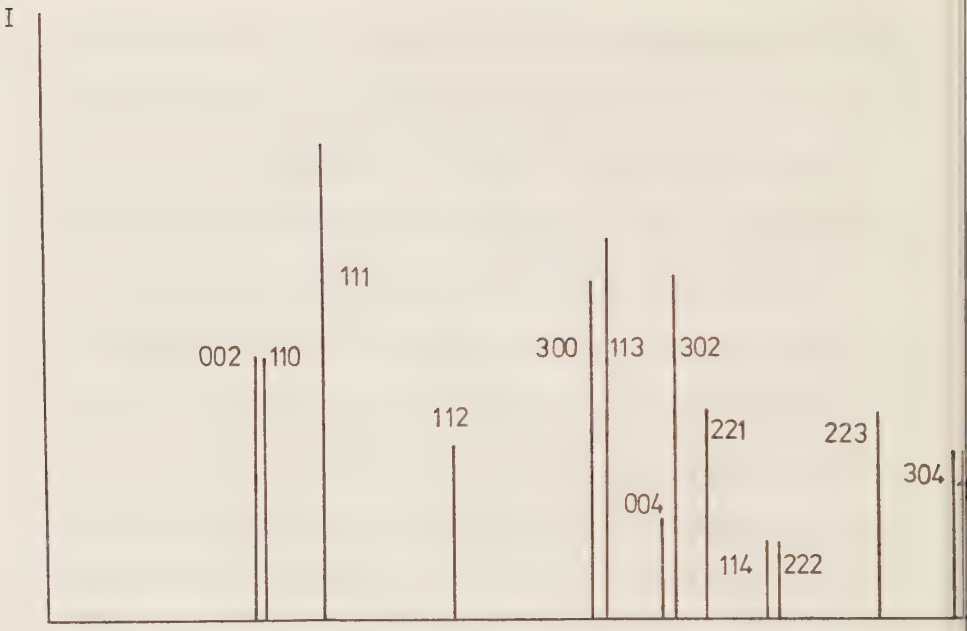


Abb.1: Strichdiagramm des hexagonalen LaF_3-Gitters

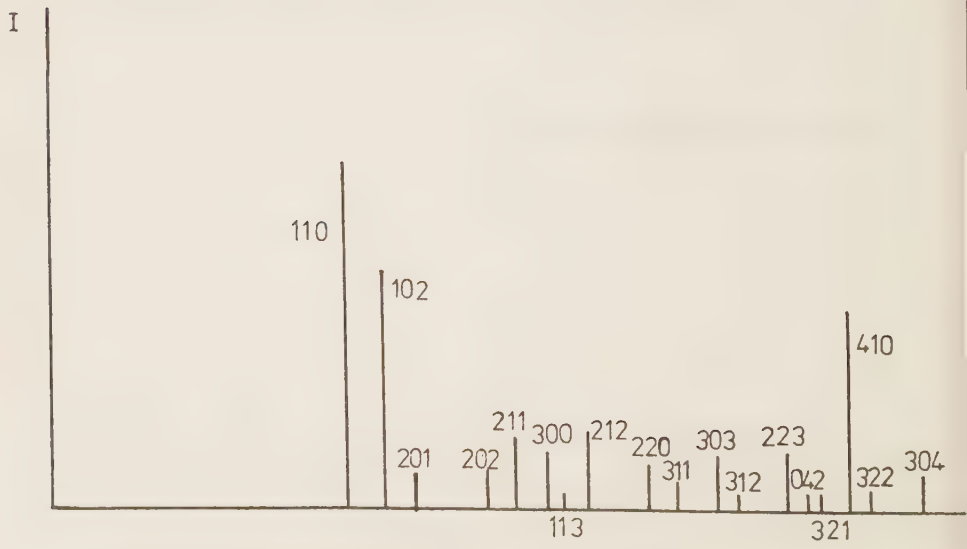


Abb.2: Strichdiagramm des hexagonalen $M^{II}Me^{IV}F_6 \cdot 6H_2O$-Gitters

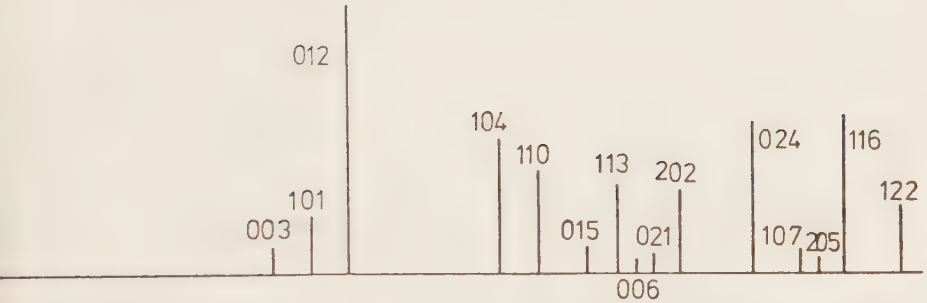


Abb. 3: Strichdiagramm des hexagonalen $LiSbF_6$ - Gitters $\longrightarrow 2\Theta$

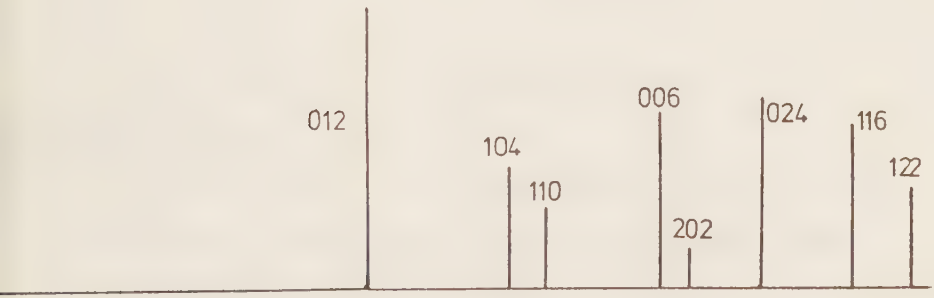


Abb.4: Strichdiagramm des hexagonalen VF_3 - Gitters $\longrightarrow 2\Theta$

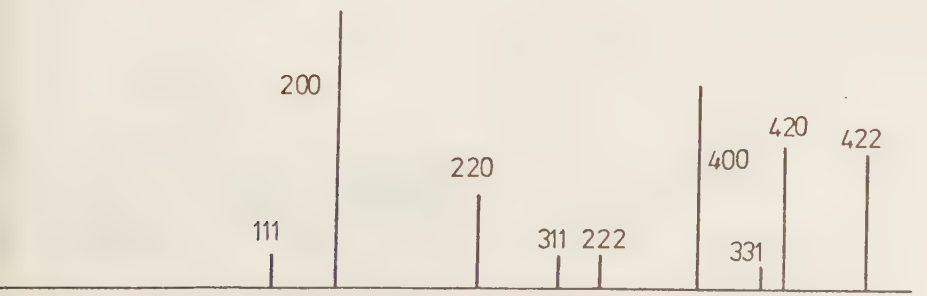


Abb.5: Strichdiagramm des geordneten kubischen ReO_3-Gitters $\longrightarrow 2\Theta$

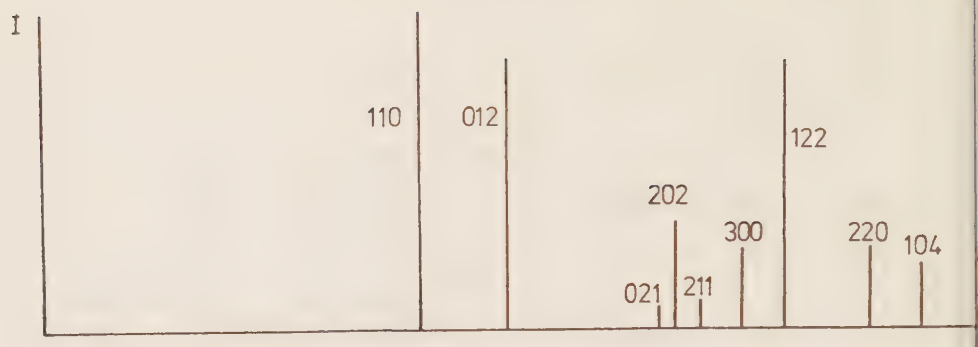


Abb.6: Strichdiagramm des hexagonalen $BaSiF_6$ - Gitters ——→2θ

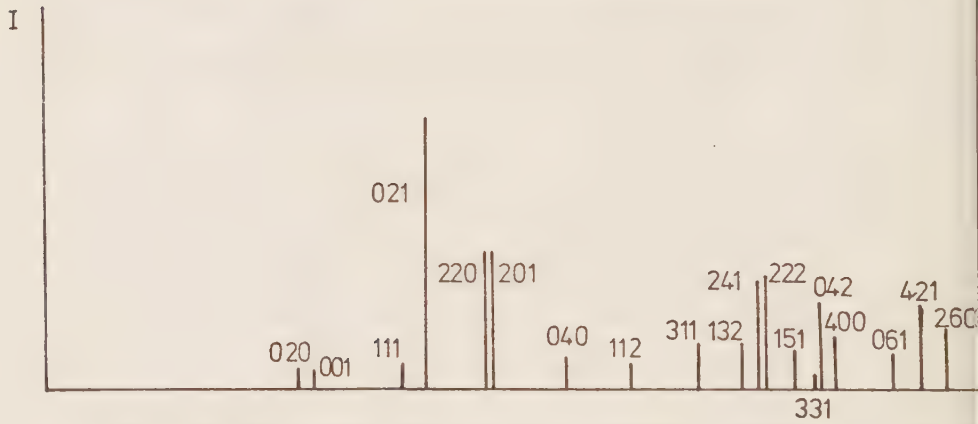


Abb.7: Strichdiagramm des hexagonalen $RbPaF_6$ - Gitters ——→2θ

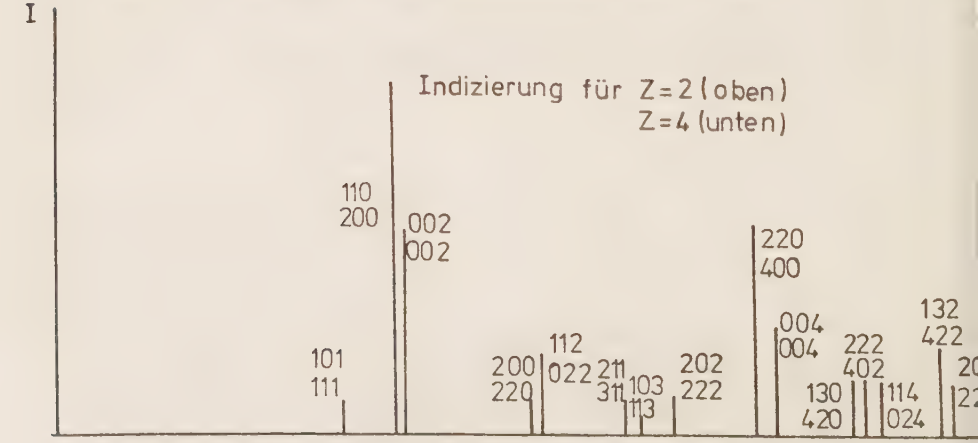


Abb.8: Strichdiagramm des tetragonalen ReO_3 - Gitters (c/a<1) ——

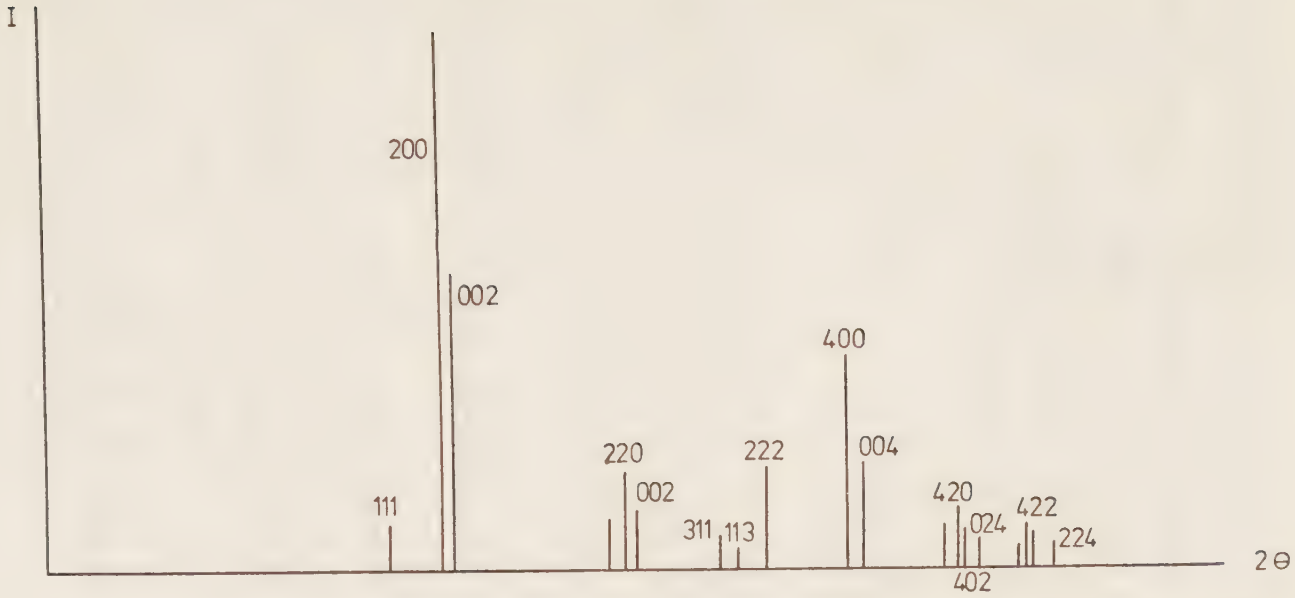


Abb.8a: Strichdiagramm des triklinen Y-CuZrF -Gitters (Indizierung pseudotetragonal: Z=4)

Die Intensitätsverhältnisse der aufgespaltenen kubischen Reflexe im tetragonalen System (Abb.8) setzen ein c/a- Verhältnis der Elementarzelle <1 voraus. Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden die h00 (a) und 00h(c) Reflexe gewählt. Mit den ermittelten Gitterkonstanten konnten über die für das tetragonale System geltende Bragg'sche Beziehung:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \qquad (1)$$

die theoretisch zu erwartenden restlichen Reflexlagen des Systems mit den experimentellen verglichen werden. Es wurden außerdem die nach dem c/a < 1- Verhältnis zu erwartenden Intensitätsverhältnisse der aufgespaltenen Reflexe des kubischen Systems mit den experimentellen verglichen.

Am Beispiel des $CrHfF_6$ soll dies veranschaulicht werden:

hkl	$2\theta_{korr.}$	d	a/Å	c/Å
200/020	21,77	4,07889	$8,15_8$	—
002	22,21	3,99907	—	$7,99_8$
400/040	44,37	2,03987	$8,15_9$	—
004	45,33	1,99887	—	$7,99_6$

$\underline{a=8,15_9\,\text{Å}}$ $\underline{c=7,99_7\,\text{Å}}$

hkl	$d_{calc.}$	$2\theta_{calc.}$	$2\theta_{obs.}$	Intensitiäts-verhältnis	Intensitäts-verhältnis exp.
111	4,67880	18,95	18,94	keine Aufspaltung	
220	2,88464	30,97	31,00	1	1
022/202	2,85557	31,30	31,32	2	2
311/131	2,45577	36,56	36,60	2	2
113	2,41985	37,12	37,24	1	1
222	2,33940	38,45	38,50	keine Aufspaltung	
420/240	1,82441	49,94	50,15	1	1
402/042	1,81699	50,16	50,27	1	1
024/204	1,79526	50,81	50,88	1	1
422/242	1,65980	55,30	55,35	2	2
224	1,64318	55,91	55,95	1	1
440	1,44232	65,65	—	1	
044/404	1,42779	65,30	65,36	2	
600/060/244/424	1,35675	69,18	≈ 69,1	2	2
006/442	1,34763	69,72	≈ 69,7	1	1

Tab.5: Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexlagen des $CrHfF_6$

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Reflexlagen (ausgehend von den h00- und 00h-Reflexen) und der Intensitätsverhältnisse waren beim $CrHfF_6$ und $CrZrF_6$ gut. In Abb.8 wurde das aus $c/a<1$ resultierende Reflexbild abgebildet. Die Indizierung entspricht dabei einmal der großen tetragonalen Zelle mit Z=4, die zweite Indizierung stellt die Reflexabfolge der kleineren innenzentrierten Elementarzelle mit Z=2 dar.

Beim $CuZrF_6$ und $CuHfF_6$ wurden zusätzliche Reflexe zum rein tetragonalen Bild gefunden (Abb.8a). Eine erste röntgenographische Auswertung zeigte beim $CuZrF_6$, daß eine Kristallstruktur niederer Symmetrie vorlag. Aus diesem Grunde wurde $CuZrF_6$ mittels Neutronenbeugungsdiffraktogrammen vermessen (s.Kap.3.5.).

2.2.3. Der Zusammenhang zwischen den Reflexen der hexagonalen $LiSbF_6$- und der geordneten kubischen ReO_3- Struktur.

Dieser Zusammenhang ergibt sich aus den Bragg'schen Beziehungen für beide Systeme:

$$\text{kubisch: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a_k^2} \qquad (2)$$

$$\text{hexagonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2+k^2+hk)}{3\,a_h^2} + \frac{l^2}{c_h^2} \qquad (3)$$

$$a_h = a_k/2^{1/2} \qquad c_h = a_k \cdot 3^{1/2}$$

$$\frac{h^2+k^2+l^2}{a_k^2} = \frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+k^2+hk}{a_k^2/2} + \frac{l^2}{3a_k^2} = \frac{8}{3}\cdot\frac{h^2+hk+k^2+l^2/8}{a_k^2} \qquad (4)$$

$$(h^2+k^2+l^2)_{kubisch} = \frac{8}{3}(h^2+k^2+hk+l^2/8)_{hexagonal} \qquad (5)$$

Nach Gleichung (5) ergeben sich folgende Zuordnungen (Tab.6):

hkl(kubisch-flächenzentr.)	hkl(trigonal-$LiSbF_6$-Typ)	$h^2+k^2+l^2$ (kubisch)
111	101/01$\bar{1}$ 003	3
200	012/10$\bar{2}$	4
220	104/01$\bar{4}$ 110	8
311	015/10$\bar{5}$ 021/20$\bar{1}$ 113/11$\bar{3}$	11
222	202/02$\bar{2}$ 006	12
400	024/20$\bar{4}$	16
331	205/02$\bar{5}$ 107/01$\bar{7}$ 211/12$\bar{1}$ 23$\bar{1}$/$\bar{3}$21	19
420	116/11$\bar{6}$ 122/21$\bar{2}$ 13$\bar{2}$/$\bar{3}$12	20
422	018/10$\bar{8}$ 214/12$\bar{4}$ 23$\bar{4}$/$\bar{3}$24 300	24
511/333	125/21$\bar{5}$ 13$\bar{5}$/$\bar{3}$15 027/20$\bar{7}$ 303/30$\bar{3}$ 009	27
440	208/02$\bar{8}$ 220	32

Die Beziehungen zwischen den hexagonalen Reflexen des VF_3- Gitters (ungeordnete Variante des $LiSbF_6$-Typs) und kubischen Ausgangsreflexen sind analog. Da aber die Verkleinerung der Gitterkonstante auf die Hälfte (ungeordnetes System mit statistischer Verteilung der Kationen auf den Gitterplätzen im Fall der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen) im kubischen Gitter nach den Auswahlregeln nur geradzahlige hkl erlaubt, treten beim VF_3- Gitter nur die entsprechenden Reflexe auf, die aus geradzahligen kubischen abgeleitet werden können.
Die Gitterkonstanten aller hexagonalen Verbindungen wurden über ein FORTRAN-Rechenprogramm ermittelt. Die Programmausdrucke wurden im Anhang zusammengefaßt. Kubische und tetragonale Gitterkonstanten konnten über die für kubische bzw. tetragonale Systeme geltende Bragg'sche Gleichung ermittelt werden. Auf die Auflistung dieser Auswertungen im Anhang wurde aus Platzgründen verzichtet.

2.2.4. Aufnahmen mit der Guinier-Simon-Kamera.

Mit dieser Kamera wurden die fluoridischen Verbindungen bei variabler Temperatur und kontinuierlichem Röntgenfilmvorschub vermessen ($CuK_{\alpha 1}$- Strahlung; Ni- Filter). Die im allgemeinen hygroskopischen Substanzen wurden in Markröhrchen (Außendurchmesser o,3mm) aus Glas eingeschmolzen, die einer Meßtemperatur bis zu 6oo°C standhielten. Mögliche höhere Meßtemperaturen in Quarzröhrchen scheiterten an der Reaktion der Fluoride mit Quarz bei ca. 4oo°C.

Es standen zwei apparative Varianten zur Verfügung:

—— ein Tieftemperaturvorsatz, der mit flüssigem Stickstoff über ein beheizbares Dewar-Syphon-System den Temperaturbereich von -190°C bis +300°C erfaßte——

—— ein Hochtemperaturvorsatz, der mit aufgeheizter Preßluft im Bereich von 100°C bis 1100°C einsetzbar war.

Die "Soll-Ist" Temperaturabweichungen der über ein Programm gesteuerten Temperaturvorsätze lagen im Fall des Tieftemperaturvorsatzes zwischen +2,5% (bei -190°C) und +1% (-150°C bis 300°C). Bei Verwendung des Hochtemeraturvorsatzes lag die "Ist"- Temperatur nahezu konstant um 2°C bis 3°C unter der "Soll"- Temperatur.

2.2.5. Vergleich der Auswertungsgenauigkeit: Röntgendiffraktogramm - Guinier-Simon-Aufnahme.

Diffraktogramm: bei einem Papiervorschub von 2θ=2cm (x-y-Schreiber) ist eine Ablesegenauigkeit von $\pm 2\theta = \pm 0{,}01$cm als Grenze anzusehen. (Voraussetzung ist die vorherige Nullpunktskorrektur über interne Goldeichung, da sonst der Fehler der Nullpunktsverschiebung erfahrungsgemäß immer größer als der Ablesefehler ist.

Beispiel: hkl 200: $2\theta = 22 \pm 0{,}01°$

ergibt $a = 8{,}0735 \pm 0{,}0036$ Å

einem Fehler von $\pm 1/2°/_{00}$ entsprechend.

Guinier-Simon-Aufnahme: diese Auswertungen wurden mit Hilfe eines Koinzidenzmaßstabs vorgenommen. Bei einem in der Regel gewählten Filmvorschub von 6mm/100°C war

mit diesem Maßstab eine Mindestablesegenauigkeit von $\pm$o,3mm gegeben, einem Temperaturablesefehler von $\pm$5°C entsprechend. Der mittlere Fehler der Ablesegenauigkeit bei der Bestimmung der Gitterkonstanten (eingeblendeter Nullpunkt) lag bei $\pm 2\theta = \pm$o,o2°. Auf das vorherige Beispiel bezogen ergibt das ein

$$a = 8{,}0735 \pm 0{,}0072\,\text{Å} \quad (\pm 1‰).$$

Der mittlere Fehler ist damit bei den Guinier-Simon-Aufnahmen etwa doppelt so groß wie bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme.

Die Gitterkonstanten der hexagonalen Verbindungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Auswertung erfolgte ebenfalls über das FORTRAN-Gitterkonstantenprogramm. Die Programmausdrucke werden im Anhang zusammengefaßt.

3. Struktureller Teil

3.1. Beschreibung der bisher bekannten $M^{II}Me^{IV}F_6$- Strukturen.

In Tab.7 wurde eine Übersicht über die vorhandene Literatur der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen zusammengestellt.

Von Verbindungen dieser Stöchiometrie sind eine Reihe verschiedener Kristallstrukturen beschrieben worden. Grundsätzlich kann man bei diesen Strukturen unterscheiden zwischen den Gittern mit isolierten komplexen $[Me^{IV}F_6]^{2-}$-Polyedern und den sogenannten Doppelfluoriden, in denen die Kationen um die Gitterplätze konkurrieren können. Ein anderes unterschiedliches Merkmal sind die Koordinationszahlen der Kationen. Dabei spielt die Größe der Kationen eine entscheidende Rolle:

bei sehr großen M^{II}- und kleinen Me^{IV}- Ionen findet man die rhomboedrische

$BaSiF_6$- Struktur [1] ($R\bar{3}m$)

mit 12fach-koordiniertem M^{II} und Me^{IV} in oktaedrischer Fluorumgebung. Große M^{II}- und Me^{IV}- Ionen begünstigen die hexagonale

LaF_3- Struktur [33] ($P\bar{3}c1$)

mit den Kationen in einer (5+6)- Koordination. Relativ kleine M^{II}- und Me^{IV}- Ionen führen schließlich zur rhomboedrischen

VF_3- Struktur [34] ($R\bar{3}c$)

und kubischen

ReO_3- Struktur [34] ($Pm3m$)

mit jeweils oktaedrischer Koordination der Metallionen, bzw. zu den auf den entsprechenden Oktaederplätzen geordneten

M^{II} ↑	Si	Ge	Mn	Cr	Rh	Ti	Pd	Ru	Ir	Re	Pt	Sn	Hf	Zr	Pb	Ce	Np	Pu	U	Th → Me^{IV}
Ba	1	1	2,3	4	5	6,7	6	3,6 8	9	9	3,6 1o	3,11	12	13,14	15		16		16,17	16, 17
Sr	18	12 x)	2	4	5		6				6,1o	3,11 19	12	13,14	15	16	16	16	16,17	16, 17
Eu	18													14						16
Pb											2o	11,21		14		16	16		16	16, 17
Ca		12	2,23, 22	4	5	12	24				2o	3,11, 19	16	13	15		16	16	16	16, 17
Hg			23	4	5						2o	21			25					
Ag		26	23		26	26	26				26,27	26	26	26	26					
Pd		28					28				28	28								
Cd			23	4	5	29	24				2o	11, 21			25					16
Cr													3o	3o,31						
Mn		12				29					2o	11, 21	3o	3o,31						
Fe						12						21	3o	3o,31						
Co						29					2o	11,21	3o	3o,31						
Zn			23	4	5	29	24				2o	11 ,21	3o	3o,31	25					
Mg		12	2,22 23	4	5		24				32	11		13,31	25					
Ni			23	4	5	29					2o	11,21	3o	3o,31	25					
Cu			23		5	3o					2o	11, 21	3o	3o,31	3o					

x) $SrGeF_6$ a=7,o9$_3$Å; c=6,83$_9$Å

Strukturvarianten, der hexagonalen

$LiSbF_6$- Struktur [35] ($R\bar{3}$)

und der geordneten kubischen

ReO_3- Struktur ($Fm3m$).

Weitere verwandte, geordnete kubische Gitter stellen die

$NaSbF_6$- Struktur [36] ($Pa3$) und die

$FeSn(OH)_6$- Struktur [37] ($Pn3$ bzw. $Pn3m$)

dar. Die orthorhombische

$RbPaF_6$- Struktur [38] ($Cmma$)

enthält Rb^+- Ionen in einer 10er- und die Pa^{5+}- Ionen in einer 8er- Koordination und nimmt damit bezüglich der Koordinationszahlen eine Mittelstellung zwischen dem $BaSiF_6$- und dem LaF_3- Gitter ein. Nach einer Pulverstrukturbestimmung kristallisiert $SrPbF_6$ in der singulären tetragonalen

$SrPbF_6$- Struktur [13,14] ($P4_2/mmc$)

mit Ketten aus eckenverknüpften PbF_6^{2-}- Oktaedern und 10fach-koordinierten Sr^{2+}- Ionen.

Schließlich wurde im Rahmen dieser Arbeit das trikline Gitter der

$CuZrF_6$- Struktur ($P\bar{1}$)

mit angenähert orthorhombisch verzerrter 6er- Koordination der CuF_6^{4-}- und ZrF_6^{2-}- Polyeder, sowie die tetragonale

$CrZrF_6$- Struktur ($I4/m$)

mit tetragonal verzerrten CrF_6^{4-}- Oktaedern untersucht.

Im folgenden sollen die einzelnen Strukturen detailliert auf-

geführt und abgebildet werden.

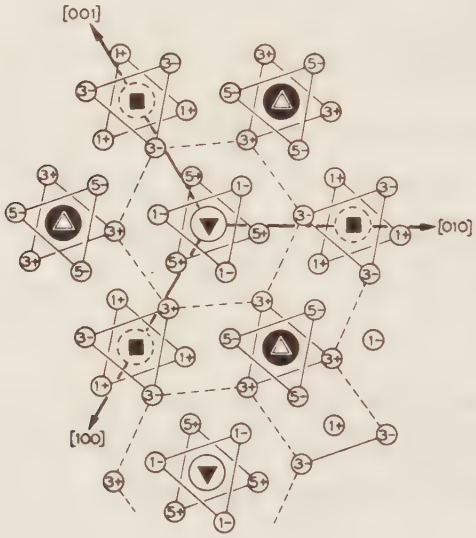


Abb.9: die $BaSiF_6$-Struktur

Abb.9 zeigt die Projektion der $BaSiF_6$- Struktur entlang der [111]- Ebene. Dieser Strukturvorschlag wurde 1940 von Hoard et.al.[1] und der einer geringfügig abweichenden Variante dieses Gitters 1956 von Hepworth et.al. veröffentlicht [39].

Raumgruppe: $R\bar{3}\text{-}D_{3d}^5$ Nr. 166 [40]

Atomlagen: Ba(1a): 1/2 1/2 1/2

Si(1b): 0 0 0

F (6h): $\pm$(xxz,xzx,zxx) x= 0,746; z= 0,085

Rhomboedrische Gitterkonstante: a= 4,75Å (Z=1)

Rhomboederwinkel: α= 97°58'

Die unimolekulare rhomboedrische Elementarzelle besteht aus

einer leicht verzerrten Anordnung des CsCl- Gitters, wobei die Ba^{2+}- Ionen die innenzentrierten Cs^{+}- Positionen und die SiF_6^{2-}- Oktaeder die Cl^{-}- Positionen auf den Ecken des verzerrten Würfels besetzen. Sechs SiF_6^{2-}- Polyeder sind so angeordnet, daß ein gewellter Ring ($\pm$o,3Å) von F^{-}-Ionen um das Ba^{2+} im Abstand von 2,88Å gebildet wird, sechs weitere F^{-}- Ionen im Abstand von 2,75Å, von 2 weiteren SiF_6^{2-}- Polyedern, erhöhen die Koordinationszahl des Ba^{2+} auf 12. Die Ba-Si-Abstände betragen 6x4,3oÅ und $2x3,49_5$Å.

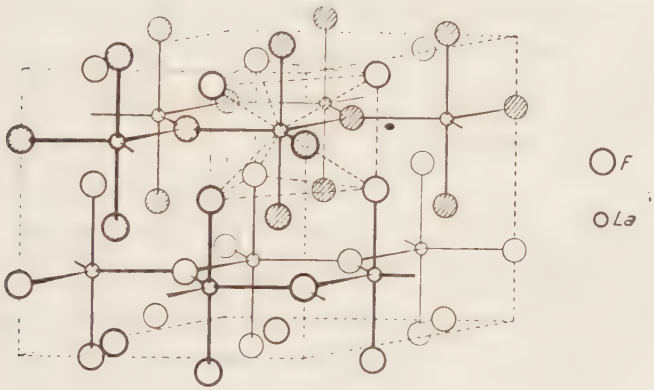


Abb.1o: die LaF_3- Struktur

Abb.1o zeigt eine räumliche Darstellung der von M.Mansmann 1964 aufgeklärten Struktur des LaF_3 [33].

Raumgruppe: $P\bar{6}_3/mmc$ - D_{6h}^4 Nr. 194 [4o]

Atomlagen: La(2c): $\pm$ (1/2, 2/3, 1/4)

F (2b): $\pm$ (0, 0, 1/4)

F (4f): $\pm$ (1/3, 2/3, x; 2/3, 1/3, x+1/2) x=o,57

Hexagonale Gitterkonstanten: a= 4,148Å c= 7,354Å (Z=2)

Bei der LaF_3- Struktur handelt es sich um ein Schichtengitter, in dem in jeder Schicht eckenverknüpfte trigonal-

bipyramidale Polyeder vorliegen. Der La-F-Abstand beträgt in diesen Polyedern 2,36Å. Die Koordinationssphäre von 5 wird durch 6 weitere F^-- Ionen, je 3 aus der darüber bzw. darunter liegenden Schicht auf den Ecken eines trigonalen Prismas auf 11 erhöht. In diesem Prisma liegt die La-F-Distanz bei 2,70Å.

Da die Röntgendiffraktogramme der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen, die in dieser Struktur kristallisieren, keine Überstrukturreflexe aufweisen, auch dann nicht, wenn Ordnungszahlen und damit die Streuamplituden der beiden Kationen sehr unterschiedlich sind (z.B.im $CaPuF_6$), ist eine statistische Verteilung der beiden Metallionen auf den La- Positionen im LaF_3- Gitter anzunehmen.

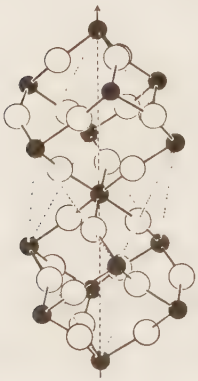


Abb.11: VF_3- Struktur

Die räumliche Darstellung der VF_3- Struktur findet sich in Abb.11.Es handelt sich um eine hexagonale Strukturvariante des ReO_3- Gitters, wobei die Abweichung vom kubischen ReO_3- Typ durch kleinere V-F-V-Bindungswinkel (≈150°) verglichen mit Re-O-Re (180°) verursacht wird.

Raumgruppe: $R\bar{3}c$ - D_{3d}^6 Nr. 167 [4o]

Atomlagen: V(2b): 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2;

F(6e): ± (x, 1/2-x,1/4;1/2-x,1/4,x;1/4,x,1/2-x)

x= -o,145

Rhomboedrische Gitterkonstante: a= 5,373Å (Z=1)

Rhomboederwinkel: α= 57°31'

Jedes V^{3+}- Ion ist nahezu regulär oktaedrisch von F^--Liganden umgeben (V-F-Abstand: 1,94Å). Das Gittergerüst besteht aus eckenverknüpften, gegeneinander verwinkelten Oktaedern. In dieser Struktur kristallisieren jene $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen, die ihre Kationen statistisch auf die Kationengitterplätze verteilen.

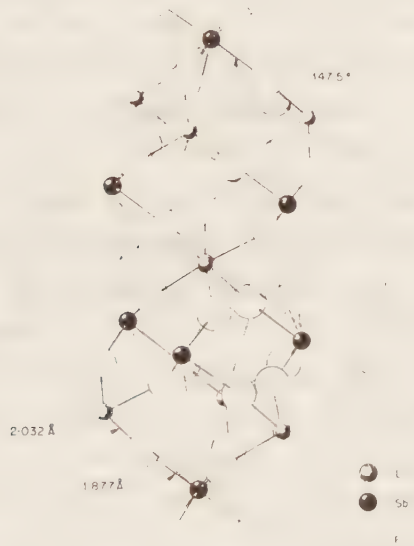


Abb.12: $LiSbF_6$- Struktur

Eine geordnete Verteilung der M^{II}- und Me^{IV}- Ionen im Gitterverband erfordert eine Vergrößerung der Elementarzelle. Diese Möglichkeit bietet die hexagonale $LiSbF_6$- Struktur [35], deren räumlichen Aufbau Abb.12 zeigt.

Raumgruppe: $R\bar{3} - C_{3i}^2$ Nr. 148 [4o]

Atomlagen: Sb(1a): 0, 0, 0,

Li(1b): 0, 0, 1/2,

F (6F): $\pm$ (x,y,z;$\bar{y}$,x-y,z;y-x,$\bar{x}$,z;)

x= o,3186

y= o,o54o

z= o,o799

Einkristall- Röntgenstrukturuntersuchung.

Hexagonale Gitterkonstanten: a= 5,18$\pm$o,o2Å

c= 13,6o$\pm$o,o2Å (Z=3)

Diese Struktur besteht aus alternierend eckenverknüpften regulären SbF_6^-- und LiF_6^{5-}- Oktaedern, die über den Sb-F-Li- Bindungswinkel von 147,5° das hexagonale Gitter aufbauen. Die Sb-F- Bindungslänge liegt bei 1,877Å, der Li-F- Abstand bei 2,o32Å.

Bei den in der idealen geordneten ReO_3- Struktur vorliegenden $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen besetzen die M^{II}- und Me^{IV} alternierend die Ecken eines Würfels, während die F^-- Ionen auf den Verbindungsgeraden liegen.

Raumgruppe: $Fm3m - O_h^5$ Nr.225 [4o]

Atomlagen: $4M^{II}$(4a): 0, 0, 0,

$4Me^{IV}$(4b): 1/2, 1/2, 1/2,

24F(24e):0, 0, z,

Die geordnete Kationenverteilung erfordert in diesem Fall die Aufstellung einer kubischen Elementarzelle mit Z=4.

Bedingt durch stärkere Abweichungen der F^-- Ionen von ihren Ideallagen können schließlich Kristallgitter der $NaSbF_6$[36]- bzw. $FeSn(OH)_6$[37]- Struktur mit primitiven kubischen Gittern beobachtet werden. Die Röntgenreflexabfolge dieser Verbindungen führte zu folgenden Raumgruppen und kristallographischen Parametern:

I. $FeSn(OH)_6$

Raumgruppe: Pn3 - T_h^2 Nr. 201 [4o] bzw.

Pn3m - O_h^4 Nr. 224 [4o]

Atomlagen in Pn3: 4 Fe(4b): 0, 0, 0, x= o,o56

4 Sn(4c): 1/2, 1/2, 1/2, y= o

24OH(24h) : x, y, z, z= o,248

Kubische Gitterkonstante: a= 7,79Å

II. $NaSbF_6$

Raumgruppe: Pa3 - T_h^6 Nr. 205 [4o]

Atomlagen: 4 Na(4a): 0, 0, 0, x= -o,o5

4 Sb(4b): 1/2, 1/2, 1/2, y= o,o5

24 F(24d) : x, y, z, z= o,225

Kubische Gitterkonstante: a= 8,184Å

Die nun folgenden Strukturdaten sind Gittern entnommen, die in der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungsreihe nur sehr selten vorkommen. Sie liegen entweder in einem später zu erläuternden kristallographischen "Zwischenbereich" oder sie sind durch den Einbau Jahn-Teller-instabiler Cr^{2+}- bzw. Cu^{2+}- Ionen verändert worden.

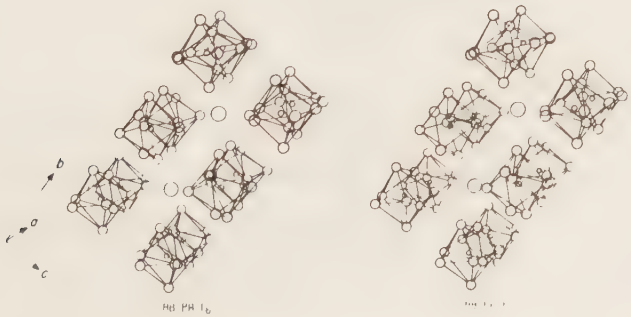


Abb.13: $RbPaF_6$- Struktur

Der $RbPaF_6$- Gittertyp kristallisiert orthorhombisch (Abb.13) [38]. Die Koordinationszahlen für die Rb^+- bzw. Pa^{5+}- Ionen sind 10 bzw. 8. Die aus der 8-fach Koordination des Pa^{5+} resultierenden Dodekaeder sind kantenverknüpft und besitzen D_{2d}- $\bar{4}2m$- Symmetrie. (Einkristallstruktur-Röntgenuntersuchung). Die verknüpften PaF_8^{3-}- Polyeder bilden Ketten entlang der kristallographischen a-Achse {Pa-F(1): 2,34Å; Pa-F(2): 2,09Å}. Die Rb^+- Ionen liegen zwischen den Ketten und haben $10F^-$- Liganden im Abstand von 2,81 bis 3,17Å.

Raumgruppe: Cmma - D_{2h}^{21} Nr.67 [40]

Atomlagen: Rb(4g): 0, 1/4, 0,4532,
Pa(4a): 1/4, 1/4, 0,
F (8m): 0, 0,4294, 0,1459,
F(16o): 0,3059, 0,3796, 0,2476,

Orthorhombische Gitterkonstanten: a= 8,0483Å
b=12,0258Å
c= 5,8608Å

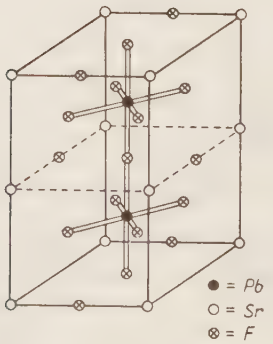


Abb.14: $SrPbF_6$- Struktur

Der bisher nur einmal beschriebene $SrPbF_6$- Strukturtyp kristallisiert in einem tetragonalen Gitter. (Abb.14). Die auf den Elementarzellenecken sitzenden Sr^{2+}- Ionen sind 1ofach-koordiniert mit einem Sr-F- Abstand von 2,66Å (2x) und 2,6o (8x). Die auf innenzentrierten Lagen sitzenden Pb^{4+}- Ionen sind 6fach-koordiniert und bilden gemäß $PbF_4F_{2/2}$- linear eckenverknüpfte Oktaeder. Diese Oktaeder sind mit Pb-F : 2,24Å (6x) regulär aufgebaut.

Raumgruppe: $P4_2/mmc - D_{4h}^9$ Nr. 131 [4o]

Atomlagen: 2Sr(2a): 0,0,0; 0,0,1/2;
2Pb(2f): 1/2, 1/2, 1/4; 1/2, 1/2, 3/4;
2F (2b): 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2;
2F (2d): 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0;
8F (8n): x,x,1/4;$\bar{x}$,$\bar{x}$,1/4;$\bar{x}$,x,1/4;x,$\bar{x}$,1/4
x,x,3/4;$\bar{x}$,x,3/4;$\bar{x}$,x,3/4;x,$\bar{x}$,3/4

Tetragonale Gitterkonstanten: a= 5,21Å
c= 4,48Å (Z=1)

Die trikline γ-$CuZrF_6$- Struktur stellt eine geringfügige Variation der rhomboedrischen VF_3- Struktur dar. Da diese Struktur über Neutronenbeugungsstudien untersucht wurde, sei auf die Beschreibung der Gitter- und Lageparameter in Kap.3.5. verwiesen.

Die im Gegensatz zum $CuZrF_6$ bei Raumtemperatur rein tetragonale Reflexabfolge beim $CrZrF_6$ und $CrHfF_6$, sowie das Übereinstimmen von erwarteten und experimentellen Reflexintensitätsverhältnissen (s.Kap.2.2.2.), erlaubt den Strukturvorschlag einer innenzentrierten tetragonalen Elementar-

zelle mit Z=2.

Unter der Voraussetzung, daß in der kristallographischen c-Richtung nur kurze Cr-F-Abstände der tetragonal geweiteten CrF_6- Oktaeder ausgericht sind und daß die innenzentrieten Raumgruppen Fluorpositionen enthalten, die nicht exakt zwischen der Cr- und Zr-Plätzen liegen müssen, (nichtlinearen Bindungsverhältnissen entsprechend), kommen nur die folgenden drei Raumgruppen in Betracht:

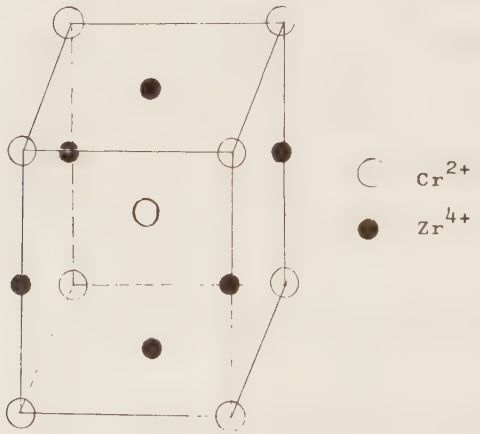


Abb.15: $CrZrF_6$- Struktur

I. $I\bar{4} - S_4^2$ Nr. 82 [4o]

<u>Atomlagen</u>: 2Cr(2a): 0, 0, 0,

2Zr(2b): 0, 0, 1/2,

8F (8g): x,y,z;$\bar{x}$,$\bar{y}$,z;y,$\bar{x}$,$\bar{z}$;$\bar{y}$,x,$\bar{z}$;

4F (4e): 0, 1/2,z;1/2,0,$\bar{z}$;

II. $I/4m - C_{4h}^{5}$ Nr. 87 [4o]

Atomlagen: 2Cr(2a): 0, 0, 0,

2Zr(2b): 0, 0, 1/2,

8F (8h): x,y,o;$\bar{x}$,$\bar{y}$,0;$\bar{y}$,x,0;y,$\bar{x}$,0;

4F (4e): 0, 0, z; 0, 0, $\bar{z}$;

III. $I\bar{4}2m - D_{2d}^{11}$ Nr.121 [4o]

Atomlagen: 2Cr(2a): 0, 0, 0,

2Zr(2b): 0, 0, 1/2,

8F (8i): x,0,z;$\bar{x}$,0,z;0,x,$\bar{z}$;0,$\bar{x}$,$\bar{z}$;

4F (4e): 0, 0, z; 0, 0, $\bar{z}$,

Tetragonale Gitterkonstanten: a= 5,8o9Å

c= 8,o16Å (Z=2)

3.2. Das $M^{II}Me^{IV}F_6$- Strukturdiagramm und die Abgrenzung der "Strukturblöcke".

Die Doppelfluoride vom Typ $M^{II}Me^{IV}F_6$ und deren Hydrate waren schon zu Beginn der anorganisch präparativen Chemie Gegenstand erster Untersuchungen. Im Jahre 1825 erhielt J.J.Berzelius [41] durch Auflösen der entsprechenden Erdalkalikarbonate in H_2SiF_6 und H_2TiF_6, nach anschließender Auskristallisation durch Einengen der Lösungen, die Verbindungen $SrTiF_6$, $CaSiF_6.2H_2O$, $MgTiF_6.6H_2O$ und $CaTiF_6.2H_2O$.

M.C.Marignac charakterisierte die Hydrate der ternären Fluoride und konnte die Stöchiometrien der

$$CuMe^{IV}F_6.4H_2O \quad [42]$$

und einer Reihe von

$$M^{II}Me^{IV}F_6.6H_2O \quad [43]$$

Verbindungen bestimmen.

Von den wasserfreien Fluoriden sind heute 129 Verbindungen bekannt. Mit den Bauprinzipien dieser ternären Fluoride befaßte sich R.Hoppe 1958 [44]. In einem "Übersichtsartikel von D.Babel [45], der die Strukturchemie der oktaedrisch koordinierten Fluorokomplexe behandelt, findet sich eine detaillierte Aufstellung der Verbindungen, die in der $BaSiF_6$-, $LiSbF_6$-, $NaSbF_6$- Struktur, sowie in einigen kristallographischen Varianten auftreten. Schließlich wurde 1967 eine erste Strukturübersicht, die 39 der 129 Verbindungen und 5 verschiedene Strukturtypen enthielt, von C.Keller und M.Salzer veröffentlicht [16]. Die Erweite-

rung dieser Übersicht auf dem heutigen Stand zeigt Abb.16. Die bisher bekannten Verbindungen der Stöchiometrie sind in ihrer großen Mehrzahl durch 4 Strukturtypen bestimmt:

$BaSiF_6$
LaF_3
$LiSbF_6/VF_3$ s.Kap.3.1.
bzw. ReO_3

Zwischen die drei durch diesen Gittertypen charakterisierten "Strukturblöcke" (Abb.16) schiebt sich ein relativ kleines Zwischengebiet ein, das Verbindungen enthält, die in der

$RbPaF_6$
und $SrPbF_6$- Struktur

kristallisieren (s.Kap.3.1.). Zur Zeit sind insgesamt 9 verschiedene Strukturtypen bekannt (Abb.16).
J.L.Hoard und W.B.Vincent [1] legten als Abgrenzung des $BaSiF_6$- gegenüber dem $LiSbF_6/ReO_3$- "Strukturblock" einen Radiengrenzquotienten von $M^{II}/F \geq 1$ fest, d.h. die hohe Koordinationszahl des M^{II}- Ions in der $BaSiF_6$- Struktur erfordert eine gewisse Mindestgröße dieses Ions. Dieses Verhältnis wurde unter Berücksichtigung neuerer Präparate von M.Giglio [46] auf $M^{II}/F \geq 0{,}845$ korrigiert. Das Me^{IV}/F-Verhältnis legte er nach dem vorliegenden experimentellen Material auf 0,31 - 0,63 fest. Unter Zugrundelegung der genaueren Ionenradien von R.D.Shannon und C.T.Prewitt [47] und der erhöhten Anzahl von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen, können die drei großen Strukturbereiche heute mit folgenden Radiengrenzquotienten abgegrenzt werden:

Abb.16: Strukturdiagramm der Verbindungsklasse $M^{II}Me^{IV}F_6$ (Raumt

$BaSiF_6$- Struktur	LaF_3- Struktur
$M^{II}/F \geq 0,91$	$M^{II}/F \geq 0,78$
$Me^{IV}/M^{II} \leq 0,57$	$Me^{IV}/M^{II} \geq 0,59$

$LiSbF_6/ReO_3$- Struktur

$M^{II}/F \leq 0,80$

$Me^{IV}/M^{II} \geq 0,53$

Das größte M^{II}- Ion, das in $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen in der $LiSbF_6$- Struktur vorkommt, ist das Hg^{2+}- Ion (r_{Hg}= 1,02Å;KZ6). Das etwas größere Sr^{2+}- Ion mit einem Ionenradius von 1,16Å existiert nur in Verbindungen, die entweder dem $BaSiF_6$ oder anderen Strukturtypen mit höheren Koordinationszahlen zuzuordnen sind. Die kristallographischen Ergebnisse lassen für den Strukturwechsel folgende Interpretation zu: die Verbindungen der jeweiligen $M^{II}Me^{IV}F_6$- Reihen folgen, bei Variationen des M^{II}- und unverändertem Me^{IV}- Ion, wie anhand der Gitterparameter belegt werden kann, der von Gattow aufgestellten "Strukturchemischen Volumenregel" [48,49, 50]. Diese Regel besagt, daß bei isostrukturellen Verbindungen lineare Zusammenhänge zwischen den Ionenradiensummen mehrerer oder aller der an der Verbindung beteiligten Atome und den Volumina der Elementarzellen, bezogen auf eine konstante Anzahl von Formeleinheiten in der Elementarzelle, bestehen.

Diese Regel wurde bei fluoridischen Verbindungen des Typs $M^{I}Me^{V}F_6$ sowie den Verbindungen, die in der $BaSiF_6$-Struktur kristallisieren, bestätigt [46] und trifft auch auf die $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen, die in der $LiSbF_6$- Struktur kristallisieren, zu.

Der Grund liegt in der bei Variation eines M^{II}- Ions bei gleichen Me^{IV}- Ion fast gleichbleibenden M^{II}-F-Me^{IV}- Bindungswinkelung innerhalb einer Reihe, so daß sich eine Vergrößerung des M^{II}- Radius unmittelbar im Volumenzuwachs niederschlägt. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bildet das Hg^{2+}- Ion. Bei allen dargestellten Verbindungen fällt hierbei der Bindungswinkel drastisch ab, wie in Tab.8 zu sehen ist.(vgl.Anhang).

Verbindung	Mittlerer ∢ M^{II}-F-Me^{IV}	∢ Hg^{II}-F-Me^{IV}
$M^{II}PtF_6$	142°	133°
$M^{II}SnF_6$	146°	137°
$M^{II}MnF_6$	144°	132°
$M^{II}CrF_6$	146°	134°
$M^{II}PbF_6$	143°	136°
$M^{II}RhF_6$	142°	133°

Tab.8: Bindungswinkelvergleich M^{II} $Me^{IV}F_6$ - $HgMe^{IV}F_6$

Die Tendenz zu einer stärkeren Bindungswinkelung läßt sich aus dem Bestreben verstehen, die sich bis dahin vergrößernden Hohlräume der $LiSbF_6$- Struktur besser zu nutzen, also eine höhere Packungsdichte des Gitters aufzubauen. Die Sr^{2+}- Ionen sind anhand ihrer im Vergleich mit Hg^{2+} zunehmenden Größe in der Lage über Koordinationszahlen > 6 in anderen Strukturtypen zu kristallisieren.

3.3. $M^{II}Me^{IV}F_6$- Fluoride mit kubischer bzw. hexagonaler $LiSbF_6$- Struktur.

Kubische Verbindungen dieser Stöchiometrie in der geordneten ReO_3- Struktur können in verschiedenen F- bzw. P-Raumgruppen kristallisieren:

I. F- Raumgruppen

Unter Beibehaltung der Flächenzentrierung sind neben der höhersymmetrischen Raumgruppe Fm3m mit linearen Bindungsverhältnissen und Fluorlagen

24F: 0, 0, z,

Raumgruppen möglich, die Fluorpositionen seitlich der Elementarzellenkanten zulassen ($\sphericalangle M^{II}$-F-Me^{IV}<180°) und die 48-zählige Punktlage der Elementarzelle statistisch zur Hälfte besetzen:

F23 mit 48h: x, y, z,

Fm3 mit 48h: 0, y, z,

F$\bar{4}$3m mit 48h: x, x, z,

II. P- Raumgruppen

Unter Verlust der Flächenzentrierung und nichtlinearen Bindungsverhältnissen sind P- Raumgruppen möglich, wie sie für Hydroxostannate vorgeschlagen wurden [37,51]. Diese Raumgruppen mit F^-- auf 24-zähligen Lagen x, y, z, führen im Röntgenbild zu Reflexen, die den Auswahlregeln für flächenzentrierte Gitter nicht gehorchen. Da weder in den Röntgendiffraktogrammen noch in den Guinier-Simon-Aufnahmen entsprechende Zusatzreflexe beobachtet wurden, sind P-Raumgruppen für diese Verbindungsklasse nicht

relevant.

Die in Tab.9 zusammengestellten Übergangsmetall-Fluoro-Zirkonate und Hafnate besitzen oberhalb ihres Phasenumwandlungspunktes T_u kubische Elementarzellen mit Gitterkonstanten um 8Å (Z=4). Diese Gitterkonstanten lassen sich für größere M^{II}- Ionen (Mn^{2+}; Fe^{2+}) sehr genau mit den Ionenradien nach Shannon und Prewitt [47] reproduzieren, wenn man eine geringfügige Korrektur des F^-- Radius vornimmt [3o], so daß die Raumgruppe Fm3m sichergestellt sein dürfte. So findet sich in den Mößbauerspektren des $FeZrF_6$ und $FeHfF_6$ bei 298K keine Quadrupolaufspaltung, regulären unverzerrten FeF_6^{4-}- Oktaedern entsprechend (s.Kap.6)[52]. Für kleinere M^{II}- Ionen lassen sich die Gitterkonstanten recht genau reproduzieren,(im Falle des Cu^{2+}- Ions mit ebenfalls leicht reduziertem Ionenradius [3o]). Verbindungen mit kleineren Ionen werden durchweg mit etwas zu großen Gitterkonstanten berechnet, so daß möglicherweise die F^-- Ionen nicht mehr auf den Elementarzellenkanten liegen. In Übereinstimmung damit ist die Temperaturabhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten der Verbindungen $NiHfF_6$, $CoHfF_6$, $CuHfF_6$ und $CuZrF_6$ (Abb.17).[x)] Die Ursache für den steilen Anstieg der Kurven läßt sich zwanglos durch eine Bewegung der F^-- Ionen in Richtung auf die Elementarzellenkanten sehen. Am Knickpunkt der Kurve erreichen die experimentellen a-Werte die der berechneten Gitterkonstanten. Der weitere flache Anstieg ist nur noch temperaturbedingt, wie aus Tab. lo folgt.

x) Die fluoridischen Verbindungen reagierten in den angewandten Temperaturbereichen noch nicht mit der Glaswand der Markröhrchen.

Verbindung	a^{x} [a]	a_k	c_h^{x} [b]	a_h	r_h [c]	V_k	V_h^{x} [d]	T_u
$NiZrF_6$	7,94	$7,93_4$	$7,97_7$	$5,50_7$	$1,02_4$	499	484	390
$CuZrF_6$	7,96	$7,93_8$	8,02 [e]	$5,53_5$	$1,02_5$ [e]	500	491	383
$CoZrF_6$	8,01	$8,02_0$	$8,05_9$	$5,59_2$	$1,01_9$	516	504	273
$FeZrF_6$	8,08	$8,08_8$	$8,10_4$	$5,59_4$	$1,02_4$	529	507	208
$MnZrF_6$	8,18	$8,16_8$	$8,15_3$	$5,75_3$	$1,00_2$	540	531	143
$NiHfF_6$	7,92	$7,91_4$	$7,97_7$	$5,49_6$	$1,02_6$	496	482	453
$CuHfF_6$	7,94	$7,92_2$	$7,94_8$	$5,56_4$	$1,01_0$	497	492	435
$CoHfF_6$	8,00	$7,99_3$	$8,05_3$	$5,53_1$	$1,03_0$	511	493	338
$FeHfF_6$	8,06	$8,06_4$	$8,10_3$	$5,61_4$	$1,02_1$	524	511	258
$MnHfF_6$	8,16	$8,15_8$	$8,14_8$	$5,72_9$	$1,00_6$	543	535	185
$MnTiF_6$	7,95	$7,80_0$	7,91 [f]	5,42 [f]	$1,03_1$ [f]	475	465 [f]	398
$CaTiF_6$	8,31	$8,16_7$	----	----	---	545	---	---
$MnSnF_6$	8,12	$7,96_8$	$8,16_1$ [f]	$5,41_6$ [f]	$1,06_6$ [f]	506	479 [f]	530
$CaSnF_6$	8,48	$8,35_3$	----	----	----	583	---	178
$CaGeF_6$	8,18	$7,95_7$	$8,04_9$	$5,49_0$	$1,03_7$	504	485	390

Tab.9: Gitterparameter (Å), Elementarzellenvolumina ($Å^3$) und Umwandlungstemperaturen (T_u/K) für die kubischen Hochtemperatur- und die hexagonalen Tieftemperatur- Modifikationen von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen bei T_u.

a) aus den Ionenradien entsprechend:

$a^x = 2\,[r(M^{II}) + r(Me^{IV}) + 2r(F^-)] = 2(a_{II} + a_{IV})[30]$

b) $c_h^x = c_h/3^{1/2}$; c) $r_h = c_h/a_h \cdot 6^{1/2}$; d) $V_h^x = 2a_h^2 \cdot c_h/3^{1/2}$

e) wegen des schmalen Existenzbereichs der hexagonalen Phase schwer auswertbar.

f) Messung bei 298K

Verbindung	c_h [x b)]	a_h	r_h [c)]	V_h [x d)]	γ [g)]
$NiZrF_6$	$8,00_1$	$5,39_3$	$1,04_9$	465	155
$CoZrF_6$	$8,09_7$	$5,48_2$	$1,04_4$	487	159
$FeZrF_6$	$8,13_4$	$5,54_6$	$1,03_7$	5oo	159
$MnZrF_6$	$8,19_o$	$5,69_2$	$1,01_7$	531	164
$NiHfF_6$	$7,99_2$	$5,34_5$	$1,05_7$	457	153
$CuHfF_6$	$7,99_5$	$5,48_4$	$1,03_1$	481	161
$CoHfF_6$	$8,07_2$	$5,45_1$	$1,04_7$	48o	157
$FeHfF_6$	$8,12_2$	$5,5o_7$	$1,04_3$	493	157
$MnHfF_6$	$8,23_2$	$5,62_9$	$1,03_4$	522	16o
$CaGeF_6$	$8,08_o$	$5,36_6$	$1,06_5$	465	143

Tab.9a: Gitterparameter (Å), Elementarzellenvolumina (Å) und Bindungswinkel (γ) für die hexagonale Tieftemperatur-Modifikation von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen bei 8oK.

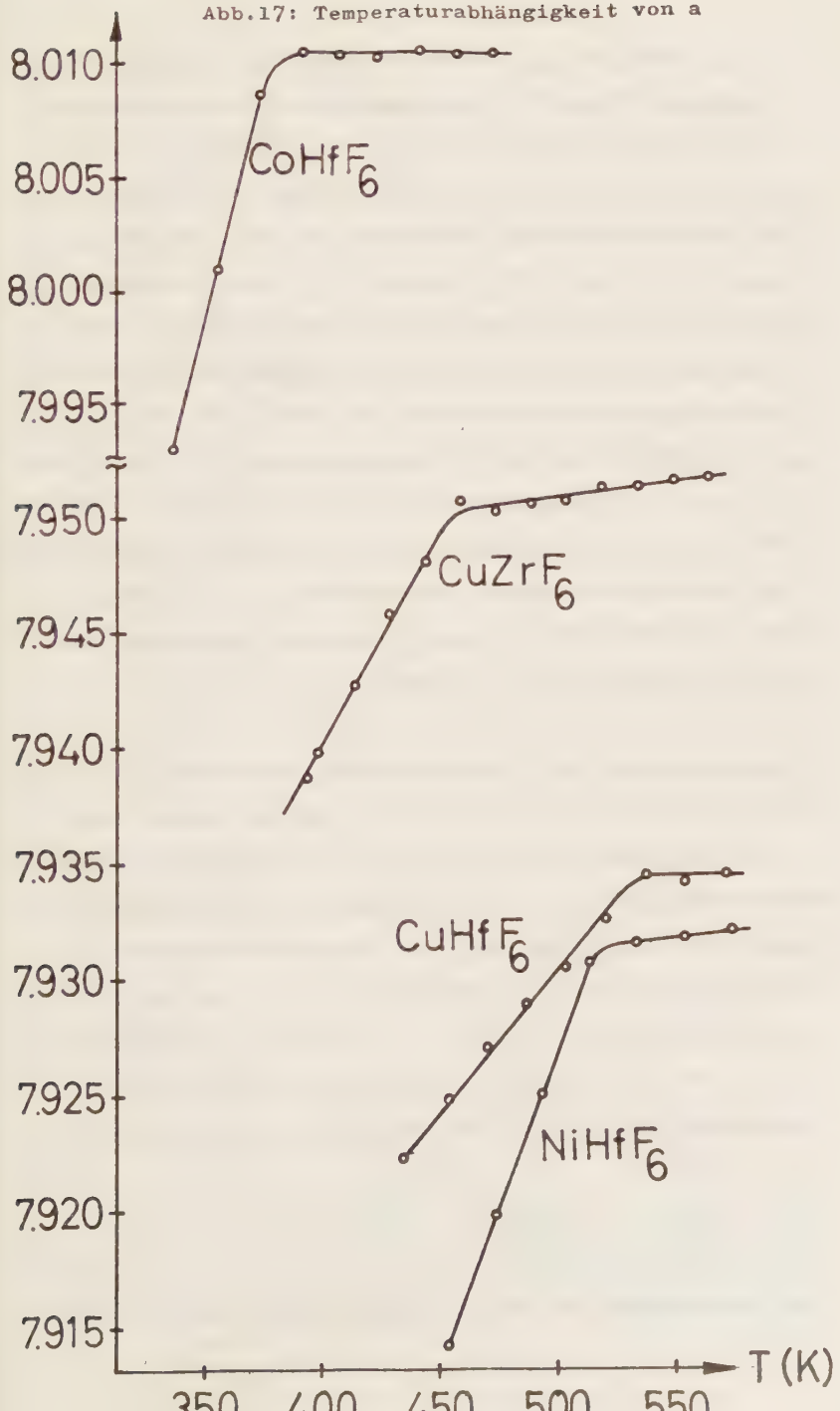
b); c); d): Definition s.Tab.9

g) M^{II}-F-Me^{IV}- Verknüpfungswinkel der hexagonalen Phasen.

Verbindung	T_u	$\Delta a/\Delta T.1o^{-4}$ (Å/K)	$\Delta a/\Delta T.1o^{-5}$ (Å/K)
$CuZrF_6$	383	1,8 (383-458K)	1,4 (458-56oK)
$CuHfF_6$	435	1,2 (435-535K)	---
$NiHfF_6$	453	2,8 (453-515K)	1,3 (515-575K)
$CoHfF_6$	338	3,o (338-375K)	2,2 (375-475K)
$MnZrF_6$	143	---	3,3 (143-3ooK)
$FeZrF_6$	2o8	---	6,1 (2o8-33oK)
$CaGeF_6$	39o	1,3 (39o-5ooK)	---

Tab.1o: Temperaturverhalten der kubischen Gitterkonstanten a

Abb.17: Temperaturabhängigkeit von a



So zeigen Verbindungen, bei denen schon bei Temperaturen $>T_u$ lineare M^{II}-F-Me^{IV}- Bindungen angenommen werden müssen, die gleiche geringe Steigung, der Raumgruppe Fm3m entsprechend. Abweichungen der F^-- Ionen von den Ideallagen auf den Elementarzellenkanten führen notwendig zu trigonal verzerrten $M^{II}F_6$- und $Me^{IV}F_6$- Oktaedern, wenn die kubische Symmetrie der Elementarzelle erhalten bleiben soll (vgl.Kap.3.3.3.). So legen IR-spektroskopische Untersuchungen von Hydroxostannaten (Pn3m bzw. Pn3) trigonal deformierte $Sn(OH)_6^{2-}$- Polyeder nahe [53].
Bei vielen Verbindungen mit großen M^{II}- Ionen und kleineren Me^{IV}- Ionen liegen die Radiensummen oftmals beträchtlich (2-3%) über den gefundenen Gitterkonstanten, so daß gewinkelte M^{II}-F-Me^{IV}- Bindungen angenommen werden müßten. Der entsprechende Verknüpfungswinkel würde z.B. im extremen Fall des $CaGeF_6$ zu $\gamma = 153°$ {Kap.3.3.3.Gl.(9)} und daraus der senkrechte Abstand der Fluorlagen von der Elementarzellenkante zu o,5Å berechnet werden, immer unter der bei Fluoriden wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Metall-Fluorabstände durch die Ionenradiensummen gegeben sind. In diesem Zusammenhang soll kurz die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten des kubischen $CaGeF_6$ angesprochen werden. (Tab.1o). Die Abweichung der berechneten von der experimentellen Gitterkonstanten beträgt Δa_G= o,223Å (s.Tab.9). Über den Temperaturgradienten $\Delta a/\Delta T$ folgt nach:

$$\frac{\Delta a_G}{\Delta a/\Delta T}$$

daß eine weitere Temperaturerhöhung von ≈ 175o°C erforder-

lich wäre, um bei dieser Verbindung lineare Bindungsverhältnisse in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zu erreichen. Diese Temperatur liegt jedoch weit über dem Stabilitätsbereich aller $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen.

Es wurden weder auf den Röntgendiffraktogrammen noch auf den Guinier-Simon-Aufnahmen Zusatzreflexe beobachtet, die einer Flächenzentrierung der Elementarzelle widersprachen. Daher wurdenvom $CuZrF_6$ Neutronenbeugungsdiffraktogramme aufgenommen (Kap.3.5.), um die Abweichungen der Fluorliganden von den Ideallagen der Elementarzellenkanten mit genügender Empfindlichkeit zu erfassen [54].

Die $LiSbF_6$- Struktur ($R\bar{3}$) kann als eine trigonale Variante der geordneten ReO_3- Struktur ($Fm\bar{3}m$) beschrieben werden. Stellt man die kubische Elementarzelle hexagonal auf nach:

$$c_h = a_k \cdot 3^{1/2}; \quad a_h = a_k \cdot 2^{-1/2}; \quad r = c_h/a_h \cdot 6^{1/2} = 1; \quad Z_h = 3/4 Z_k$$

so ist der Übergang in den $LiSbF_6$- Typ ($R\bar{3}$) durch ein Achsenverhältnis $r > 1$ und eine deutliche Schrumpfung der Elementarzelle beschreibbar. In sehr vielen Fällen weichen die hexagonalen c-Gitterkonstanten von in der $LiSbF_6$- Struktur kristalliesierenden $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen nur wenig von den Ionenradiensummen nach Shannon und Prewitt ab [47] (Tab.9 u.11):

$$a_{II} + a_{IV} = c_h/2.3^{1/2}.$$

Die geometrischen Konsequenzen dieser Beobachtung werden ausführlich in Kap.3.3.3. diskutiert.

Die deutlich kleineren Elementarzellen der hexagonalen Verbindungen im Vergleich mit denen kubischer Fluoride sind demnach die Konsequenz einer beträchtlichen Schrumpfung

Verbindung	a_h	c_h^x	a^x	$\frac{c_h^x - a^x}{a^x} \cdot 100\%$
$MgGeF_6$	5,09	7,53	7,62	- 1,2
$MnGeF_6$	$5,14_6$	$7,86_1$	7,82	+ 0,5
$CaGeF_6$	$5,44_1$	$8,07_3$	8,18	- 1,2
$NiMnF_6$ [a]	$4,91_0$	$7,60_3$	7,58	+ 0,3
$CdMnF_6$	$5,08_7$	$8,08_7$	8,08	+ 0,1
$HgMnF_6$	$5,08_4$	$8,15_5$	8,22	- 0,8
$NiCrF_6$ [a]	$4,97_5$	$7,65_7$	7,60	+ 0,8
$CdCrF_6$	$5,14_0$	$8,12_6$	8,10	+ 0,3
$HgCrF_6$	$5,12_8$	$8,23_6$	8,24	- 0,1
$NiTiF_6$ [a]	5,15	7,73	7,71	+ 0,3
$FeTiF_6$ [a]	5,31	7,85	7,85	± 0,0
$MnTiF_6$ [a]	5,42	7,91	7,95	- 0,5
$NiRhF_6$	$4,96_0$	$7,80_2$	7,73	+ 0,9
$CdRhF_6$	$5,12_8$	$8,34_1$	8,23	+ 1,3
$HgRhF_6$	$5,13_3$	$8,47_3$	8,37	+ 1,2

Verbindung	a_h	c_h^x	a^x	$\frac{c_h^x - a^x}{a^x} \cdot 100\%$
$MgPdF_6$	4,98	7,78	7,78	± 0,0
$CaPdF_6$	5,19	8,42	8,34	+ 1,0
$NiPtF_6$	$4,93_7$	$7,90_2$	7,76	+ 1,8
$MnPtF_6$	$5,09_4$	$7,97_6$	7,83	+ 1,9
$HgPtF_6$	$5,13_2$	$8,55_3$	8,40	+ 1,8
$NiSnF_6$	$5,15_2$	$7,94_6$	7,88	+ 0,8
$MnSnF_6$	$5,41_6$	$8,16_1$	8,12	+ 0,5
$HgSnF_6$ [a]	$5,32_1$	$8,67_6$	8,52	+ 1,8
$NiHfF_6$	$5,42_8$	$7,99_1$	7,92	+ 0,9
$FeHfF_6$	$5,50_7$ [b]	$8,12_2$ [b]	8,06	+ 0,8
$NiZrF_6$	$5,39_3$ [b]	$8,00_1$ [b]	7,94	+ 0,8
$MnZrF_6$	$5,69_2$ [b]	$8,19_0$ [b]	8,20	- 0,1
$NiPbF_6$	5,21	8,08	8,05	+ 0,4
$CdPbF_6$ [c]	5,36	8,71	8,55	+ 1,9
$HgPbF_6$	5,27	9,18	8,69	+ 5,6

Tab.11: Gitterparameter und Ionenradiensummen hexagonal ($R\bar{3}$) kristallisierender Fluoride (298K)
a) ungeordneter VF_3- Typ; b) 80K-Werte; c) R.Hoppe: VF_3-Typ [25]- hier als $LiSbF_6$-Typ gefunden

in den a_h- Richtungen, d.h. erheblich von 180° abweichender Verknüpfungswinkel γ. Diese Winkel γ lassen sich elementar aus den hexagonalen Gitterkonstanten und den M^{II}-F(a_{II}) und Me^{IV}-F(a_{IV})- Abständen, die aus den Ionenradien zugänglich sind, berechnen (Kap.3.3.3.).
Die Tendenz zu einer M^{II}-F-Me^{IV}- Bindungswinkelung, die in der kubischen Struktur des geordneten ReO_3-Gitters selbst oder günstiger durch den Übergang in den $LiSbF_6$-Gittertyp erfolgen kann, läßt sich aus dem Bestreben verstehen, die Hohlräume der Struktur zu nutzen. Diese Hohlräume sind in der Perowskit- bzw. Elpasolithstruktur von A-Kationen mit der Koordinationszahl 12 gegenüber den Anionen besetzt: A_2MMeF_6. Bemerkenswerter als dieser geometrische Effekt ist jedoch (s.Kap.3.4.), daß edelgaskonfigurierte Me^{IV}- Kationen einer Winkelung der M^{II}-F-Me^{IV}-Bindung größeren Widerstand entgegensetzen als Me^{IV}- Kationen mit d^{10}- Konfiguration. Dieses Verhalten entspricht demjenigen, das im Falle der Elpasolithstruktur z.B. für die fast gleich großen $Te^{6+}(d^{10})$- und $W^{6+}(d^0)$- Ionen beobachtet wurde [55]. So kristallisiert Ba_2NiWO_6 im kubischen Elpasolithgitter mit linearen Ni-O-W-Bindungen, Ba_2NiTeO_6 hingegen in einer hexagonalen Variante dieser Struktur mit teilweise sehr stark gewinkelten Ni-O-Te-Bindungen [56].
Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Sb^{5+} im Vergleich mit Nb^{5+} bzw. Ta^{5+}. Dieses Verhalten, das auf der starken Tendenz d^0-konfigurierter Kationen zu π-Bindungen basiert, konnte ligandenfeldspektroskopisch belegt werden [55]. Optimale π-Bindungen verlangen gestreckte Metall-Ligand-Metall-Brücken. d^{10}-konfigurierte Kationen vermögen infolge

ihres besetzten t_{2g}^{x}- Niveaus in oktaedrischer Koordination keine energetisch bedeutsamen π-Bindungen auszubilden und zeigen dementsprechend keine Tendenz zur Stabilisierung linearer Brücken als Konsequenz solcher elektronischer Effekte. Die Ligandenfeldspektroskopie (s.Kap.4) kann für den wesentlich ionogeneren F^-- Liganden diesen π-Bindungseffekt über den Ligandenfeldparameter Δ nicht so ausgeprägt nachweisen, doch lieferten Meßergebnisse an der $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe und bei den $FeMe^{IV}F_6$-Verbindungen schwache, aber eindeutige Bandenverschiebungen, die einer analogen Argumentation, wie sie für den Sauerstoff-Liganden zutrifft, entsprechen.

3.3.1. Phasenumwandlungen von der $LiSbF_6$- in die geordnete ReO_3- Struktur.

Die beobachteten temperaturabhängigen Phasenübergänge an $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben. Zur Aufnahme der Phasenumwandlungstemperaturen wurde die Guinier-Simon-Röntgentechnik genutzt (s.Kap.2.2.4.).[x)]

Um eine möglichst umfassende Aussage über die Phasenumwandlungen der einzelnen Kristallstrukturen machen zu können, wurden von allen typischen Strukturvertretern (außer dem nur singulär auftretenden $SrPbF_6$- Typ) die Temperaturabhängigkeiten ermittelt. Im einzelnen wurden folgende Substanzen der nicht zum ReO_3/$LiSbF_6$- Bereich gehörenden Verbindungen präpariert und vermessen:

Verbindung	Gittertyp
$SrGeF_6$	$BaSiF_6$
$SrHfF_6$	x
$SrZrF_6$	$RbPaF_6$
$SrCeF_6$	LaF_3

(x $SrHfF_6$ wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt. Das Diffraktogramm zeigt durch das Fehlen sämtlicher Reflexe der Ausgangssubstanzen einen vollständigen Umsatz an. Die Reflexe des $SrHfF_6$ konnten jedoch bisher nicht indiziert werden. Fest steht, daß es sich um keinen der bisher bei den Sr^{2+}- Verbindungen gefundenen Gittertypen handelt).

x) Alle im folgenden beschriebenen Phasenübergänge sind reversibel.

Folgende Verbindungen des $ReO_3/LiSbF_6$- Bereichs wurden untersucht:

$M^{II}ZrF_6$:	M^{II}= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
$M^{II}HfF_6$:	M^{II}= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
$M^{II}TiF_6$:	M^{II}= Ca, Mn, Fe, Ni
$M^{II}SnF_6$:	M^{II}= Ca, Mn, Fe, Co, Cu
$M^{II}GeF_6$:	M^{II}= Ca, Mn

Mit dieser Aufstellung wurde neben dem Einfluß der Ionengröße der M^{II}- und der Me^{IV}- Ionen auf die Phasenumwandlungstemperaturen auch der Einfluß der Elektronenkonfiguration untersucht.

$$r_{Me}{}^{IV} \approx 0{,}70\text{: } Sn(d^{10}) < Hf, Zr(d^0)$$

$$r_{Me}{}^{IV} \approx 0{,}60\text{: } Ge(d^{10}) < Ti(d^0)$$

Der Einfluß des Einbaus stark Jahn-Teller-instabiler Cr^{2+}- und Cu^{2+}- Ionen in die M^{II}- Positionen auf die beiden alternativen Strukturtypen wurde bei den Stannaten, Hafnaten und Zirkonaten überprüft.

Verbindungen mit größeren vierwertigen Ionen wie Cer(0,8Å) und mit $M^{II} < 1{,}0$Å konnten nicht dargestellt werden (Kap.2.1.), auch findet sich in der Literatur kein Hinweis auf die Existenz solcher Verbindungen.

Die obige Aufstellung erfaßt den kubisch/hexagonalen Bereich der Strukturübersicht (Abb.16) von

$$0{,}70\text{Å} \leq r_M{}^{II} \leq 1{,}0\text{Å}$$

$$0{,}54\text{Å} \leq r_{Me}{}^{IV} \leq 0{,}72\text{Å}.$$

Der zur Verfügung stehende Meßbereich lag bei allen Messungen zwischen -190°C und ca. +600°C (Schmelzbereich der Markröhrchen), konnte jedoch im oberen Bereich durch die thermische Instabilität einiger Substanzen (Germanate und Titanate: 350-450°C; Stannate ≈ 500°C) nicht immer ausgenutzt werden.

Die Guinier-Simon-Aufnahmen führten zu folgender Bestätigung bzw. Ergänzung der Strukturübersicht:

—— die Kristallstrukturen der Verbindungen, die nicht zum $ReO_3/LiSbF_6$- Bereich gehören, also die Verbindungen mit M^{II}- Koordinationszahlen > 6 ($SrGeF_6$, $SrHfF_6$, $SrZrF_6$, $SrCeF_6$) zeigen im Bereich von -190°C bis +600°C keine Phasenumwandlungen. $SrGeF_6$ zerfällt bereits bei 450°C in SrF_2 und GeF_4. ——

Bei den Verbindungen des $ReO_3/LiSbF_6$- Bereichs wurden Phasenübergänge bis zu bestimmten M^{II}/Me^{IV}- Größenverhältnissen gefunden.:

Zirkonate:	1,14 - 0,99
Hafnate:	1,15 - 1,00
Titanate:	1,63 - 1,33
Stannate:	1,45 - 1,19
Germanate:	1,85

So wandeln sich die in Tab.9 aufgeführten Fluorozirkonate- und Hafnate in die beiden alternativen Strukturtypen um:

$$\text{kubisch} \xleftarrow[\text{zunehmende Temp.}]{\text{abnehmende Temp.}} \text{hexagonal.}$$

Diese Phasenübergänge verlaufen zwar zumeist sprunghaft

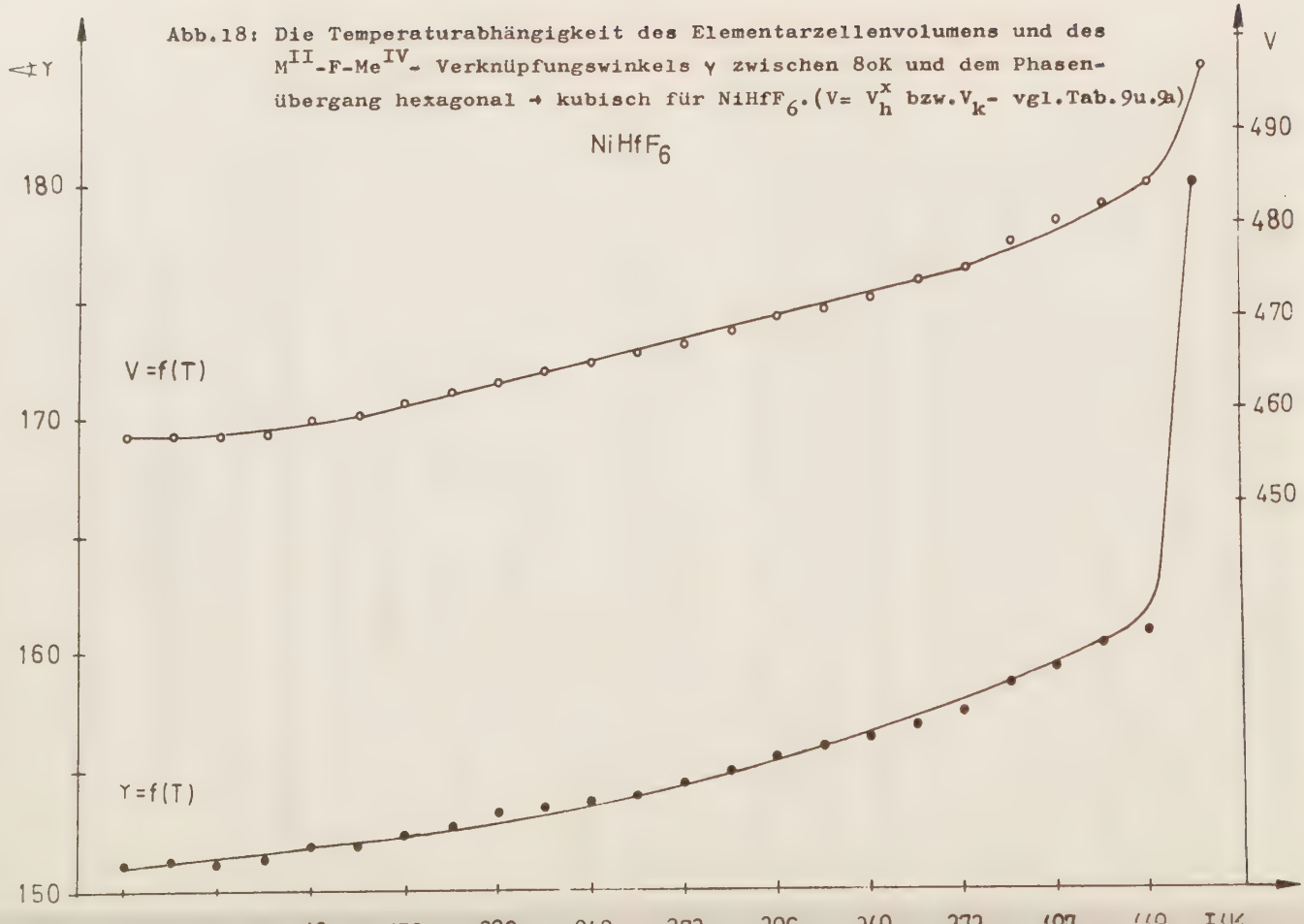
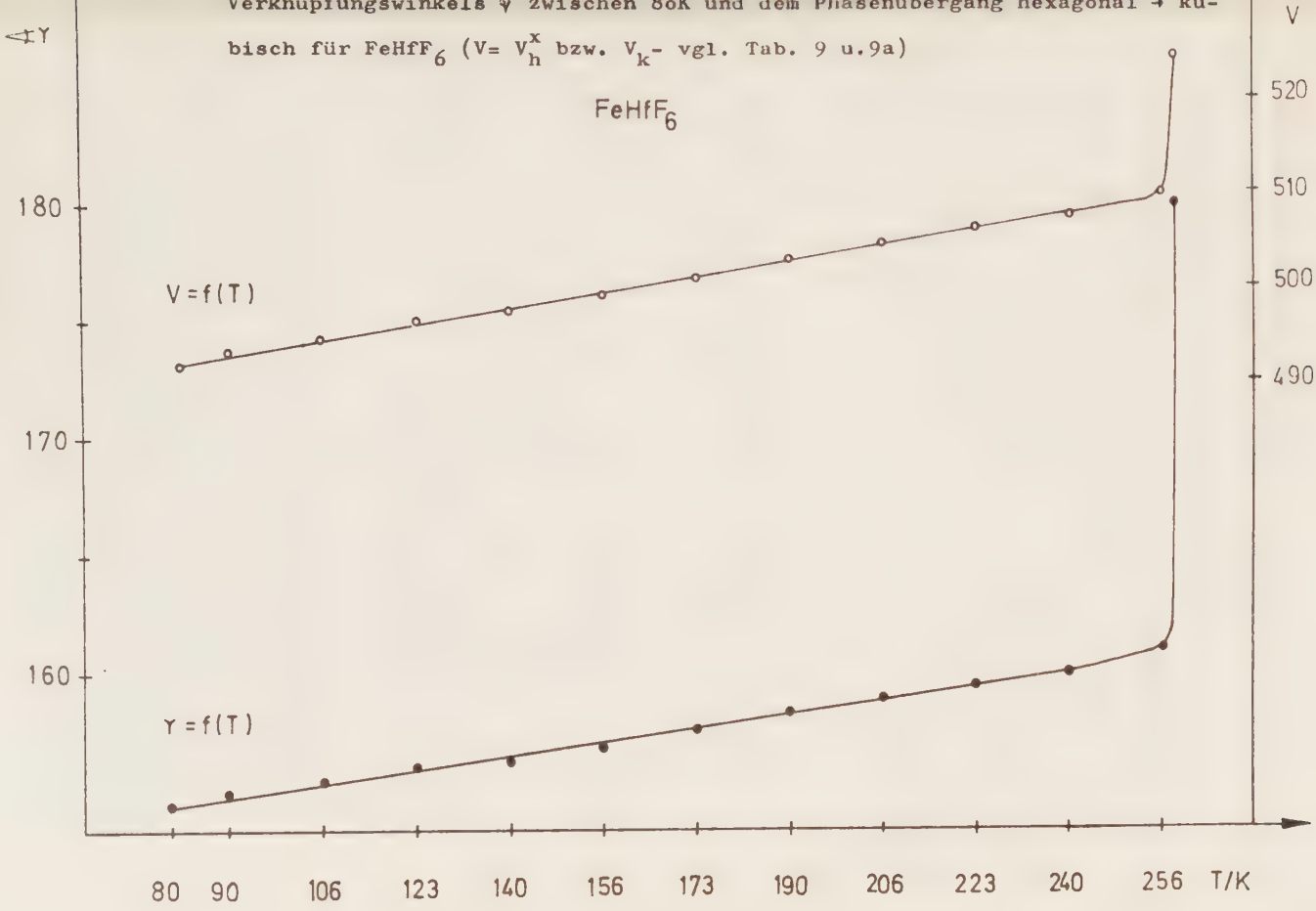


Abb.18: Die Temperaturabhängigkeit des Elementarzellenvolumens und des M^{II}-F-Me^{IV}- Verknüpfungswinkels γ zwischen 8oK und dem Phasenübergang hexagonal → kubisch für $NiHfF_6$.(V= V_h^x bzw.V_k- vgl.Tab.9u.9a)

Verknüpfungswinkels φ zwischen 80K und dem Phasenübergang hexagonal → kubisch für $FeHfF_6$ ($V = V_h^x$ bzw. V_k - vgl. Tab. 9 u.9a)



in unmittelbarer Nähe der Phasenumwandlungstemperatur T_u, wie die Änderung des Elementarzellenvolumens in den Abb.18 u. 19 demonstriert, doch wird noch über einen weiten Temperaturbereich unterhalb von T_u eine weitere Schrumpfung der Elementarzelle beobachtet ehe eine "Sättigung" eintritt. (Die zu Abb.18 u. 19 gehörenden genauen kristallographischen Daten sind im Anhang zu finden).
Die mit dem Phasensprung verbundenen Volumeneffekte sind vergleichbar groß denjenigen, die sich bei $T < T_u$ anschließen.

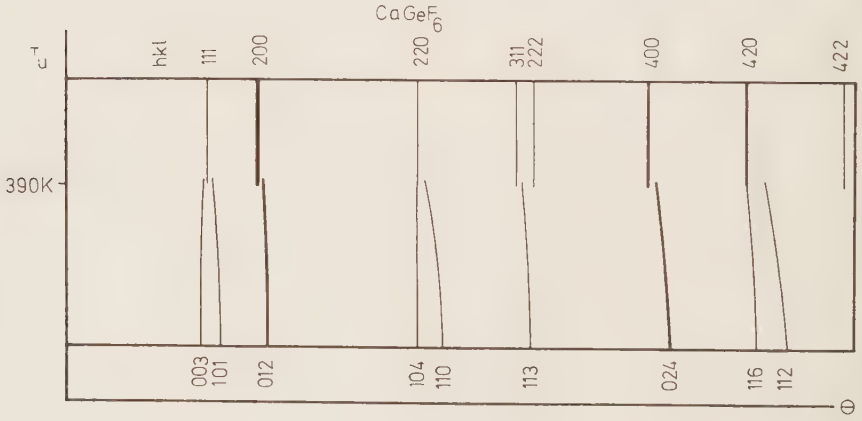


Abb.2o: Guinier-Aufnahme des $CaGeF_6$ im Bereich des Phasenübergangs hexagonal → kubisch [oben: kubische, unten: hexagonale Indizes]

Abb.2o demonstriert die in der Regel beobachtete sprunghafte Änderung am Beispiel des $CaGeF_6$ (vgl.Tab.9) im Gegensatz zu einem der selten gefundenen kontinuierlichen Phasenübergänge am $MnZrF_6$ (Abb.21).

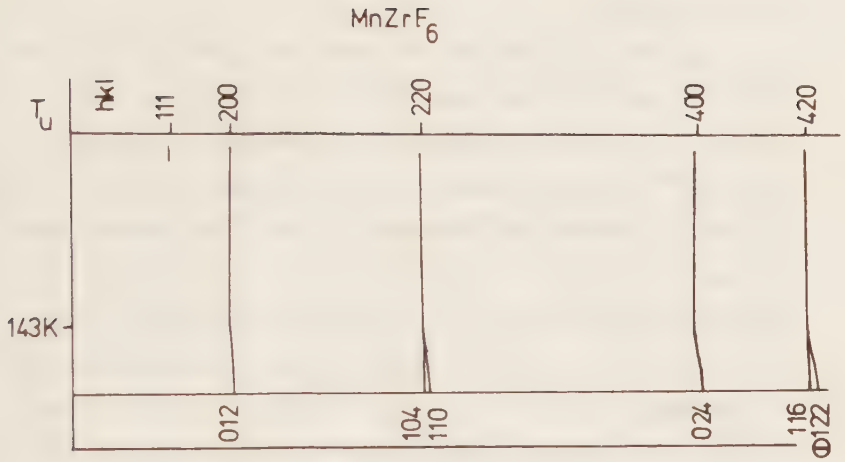


Abb.21: Guinier-Aufnahme des $MnZrF_6$ im Bereich des Phasenübergangs hexagonal → kubisch (oben: kubische, unten: hexagonale Indizes)

Innerhalb einer Toleranz von ca. 1% bleibt die hexagonale c-Achse beim Phasenübergang und bei der sich anschließenden zusätzlichen Schrumpfung des Elementarzellenvolumens unverändert. Die Größenänderung der Elementarzelle geschieht fast ausschließlich über die a_h- Gitterkonstante, die sich um bis zu 5% vom Phasensprung bis zum "Sättigungsbereich" verringert. Wie in Kap. 3.3.3. gezeigt wird, erfolgen Phasenübergänge und die sich anschließenden weiteren geometrischen Änderungen so, daß die $M^{II}F_6$- und $Me^{IV}F_6$-Oktaeder regulär bleiben oder sich nur geringfügig verzerren. Die Temperaturabhängigkeit dieser Verzerrungseffekte konnte am Beispiel des $FeZrF_6$ (s.Kap.6) und $FeHfF_6$ anhand der Quadrupolaufspaltung in den Möβbauerspektren

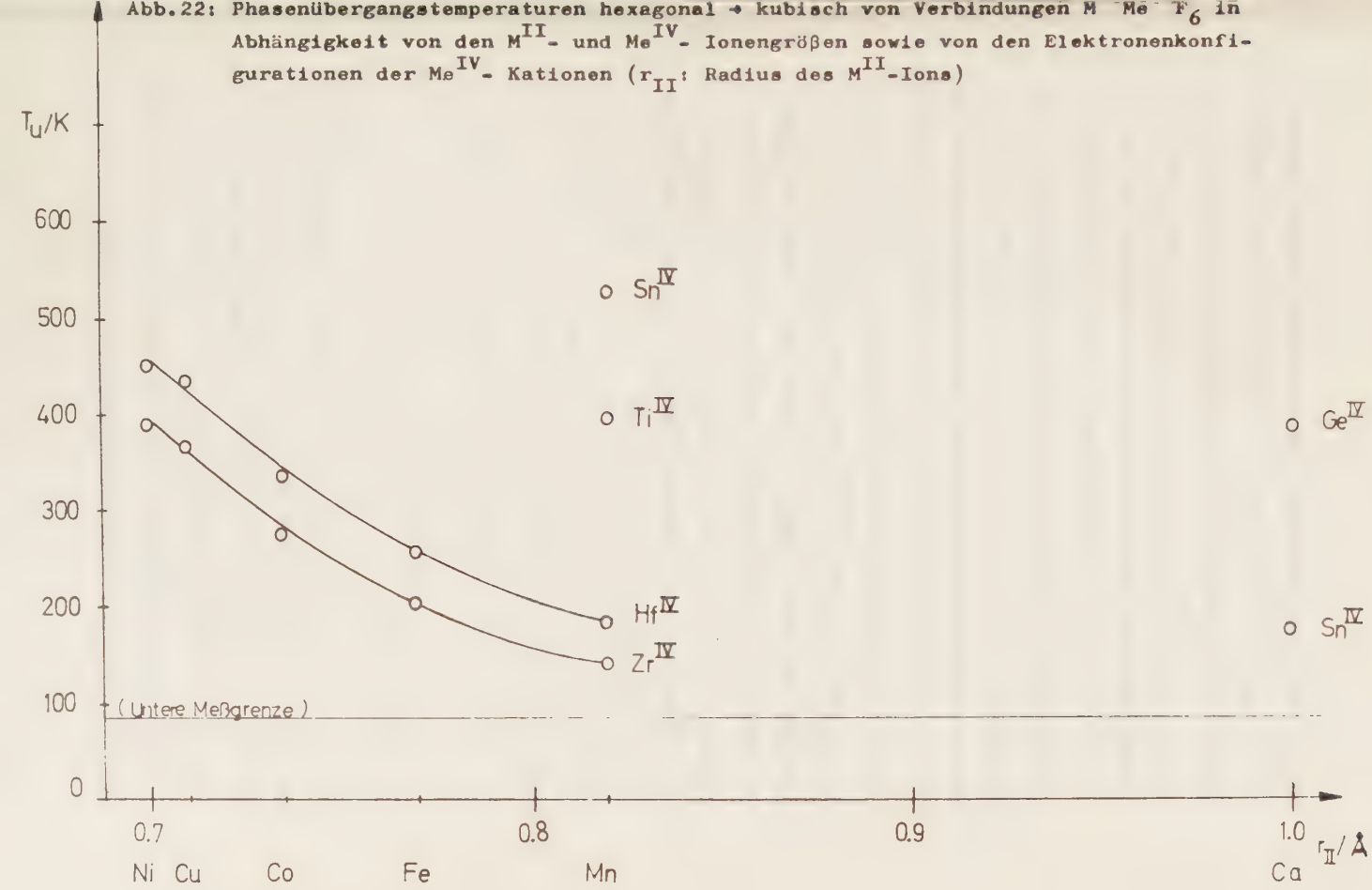
verfolgt werden.

Die Phasenübergangstemperatur liegt umso höher, je kleiner die Me^{IV}- und M^{II}- Kationen sind (Abb.22). Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Abb.26, da kleinere M^{II}-F-Me^{IV}- Verknüpfungswinkel einen vergleichsweise größeren Energieaufwand zur Streckung (γ=180°) erfordern. Auch einige Fluoride mit d^{10}- konfigurierten bzw. kleineren edelgaskonfigurierten Me^{IV}- Kationen ändern ihre Struktur in analoger Weise (Tab.9 u.Abb.22). Wie erwartet steigen die Übergangstemperaturen in der Sequenz Zr, Hf, Ti, Sn, Ge, d.h. mit steigender Präferenz für die $LiSbF_6$- Struktur und kleiner werdenden Winkeln (Abb.22) an. Zum Unterschied zu den eben diskutierten Verbindungen sind jedoch die kubischen Gitterkonstanten des $MnTiF_6$, $MnSnF_6$, $CaSnF_6$ und $CaGeF_6$ z.T. beträchtlich kleiner als die Ionenradiensummen, so daß nichtlineare Verknüpfungswinkel in der ReO_3- Struktur anzunehmen sind. (Um diesen Punkt experimentell abzuklären, wird im Anschluß an diese Arbeit eine Neutronenbeugungsuntersuchung an $CaSnF_6$ durchgeführt).

Der Phasenübergang in die $LiSbF_6$- Struktur führt zu c_h- Gitterkonstanten, die gegenüber den Ionenradiensummen nicht mehr so stark erniedrigt sind. Demnach ist die mit dem Phasenübergang dieser Verbindungen verknüpfte Änderung des Elementarzellenvolumens und des Bindungswinkels vergleichsweise kleiner, so daß auch die Übergangstemperaturen niedriger liegen sollten, als wenn die Phasenumwandlung in ein kubisches Gitter mit γ= 180° erfolgte.

Bei $FeTiF_6$ und $NiTiF_6$ (thermischer Zerfall bei T > 620K bzw. 720K) konnte im zugänglichen Temperaturbereich kein

Abb.22: Phasenübergangstemperaturen hexagonal → kubisch von Verbindungen $M^{II}Me^{IV}F_6$ in Abhängigkeit von den M^{II}- und Me^{IV}- Ionengrößen sowie von den Elektronenkonfigurationen der Me^{IV}- Kationen (r_{II}: Radius des M^{II}-Ions)



Phasenübergang beobachtet werden. Dieser Befund kommt nicht unerwartet, da für diese beiden Fluoride kubische Phasen mit Fm3($F\bar{4}3m$, F23)- Symmetrie und dementsprechend vergleichsweise höhere Übergangstemperaturen erwartet werden (s.S.41). Auf der anderen Seite wurde für $CaTiF_6$ keine Umwandlung in die $LiSbF_6$- Struktur bis hinunter zu 8oK gefunden. $FeSnF_6$ und $CoSnF_6$ blieben herauf bis 77oK hexagonal. Schließlich wandelte sich auch $MnGeF_6$ bis zur Zersetzungstemperatur von 6ooK nicht in die kubische Phase um. Ein Phasenübergang von der $LiSbF_6$- in die kubische Struktur mit stark gewinkelten Bindungen ($M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen mit großen M^{II}- und kleinen Me^{IV}- Ionen) macht für die kubischen Phasen P- Raumgruppen wahrscheinlich. Da jedoch weder auf Röntgen- noch auf Guinier-Simon-Aufnahmen Reflexe gefunden wurden, die einer Flächenzentrierung widersprachen, müssen diese Verbindungen ebenfalls in F- Raumgruppen vorliegen.

3.3.2. Struktur und Phasenübergänge von Fluoriden $CrMe^{IV}F_6$- und $CuMe^{IV}F_6$.

Die Phasenübergänge von Verbindungen $M^{II}Hf(Zr)F_6$, in denen M^{II} ein Jahn-Teller instabiles Kation wie Cu^{2+}- und Cr^{2+} ist, verlaufen mehrstufig.
Im Falle der Chrom(II)- Fluoride wird bei Raumtemperatur eine tetragonale δ- Phase beobachtet, die sich oberhalb von Raumtemperatur in eine kubische α-Modifikation umwandelt (Tab.12).

	a_t	c_t	$c_t/a_t.2^{1/2}$	$\bar{a}$	a_k	a^x	T_u^1	T_u^2
$CrHfF_6$	$5,72_5$	$7,88_4$	$o,97_4$	$8,o2_5$	---	8,16	333	≈2oo
	$5,76_4$	$7,99_o$	$o,98_o$	$8,o9_7$	$8,o8_2$			
$CrZrF_6$	$5,76_o$	$7,91_o$	$o,97_2$	$8,o7_o$	---	8,18	393	≈15o
	$5,8o_7$	$8,o2_4$	$o,97_7$	$8,15_o$	$8,1^4_4$			

Tab.12: Gitterparameter (Å){1.Zeile: 85K; 2.Zeile:T_u^1}sowie Umwandlungstemperaturen (K) {T_u^1: tetragonal (δ) → kubisch(α); T_u^2: triklin → tetragonal}von $CrHf(Zr)F_6$
{$\bar{a} = 1/3\ (2a_t.2^{1/2} + c_t)$; $a^x = 2(a_{II} + a_{IV})$}

Die tetragonale Phase muß als Jahn-Teller-Variante des kubischen geordneten ReO_3- Gitters aufgefaßt werden. Ob in dieser Modifikation mit $c/a < 1$ gestauchte CrF_2- Oktaeder vorliegen oder ob eine antiferrodistortive Ordnung geweiteter Oktaeder für dieses Achsenverhältnis verantwortlich ist, kann nicht ohne weiteres entschie-

den werden. Schließlich besteht noch die Möglichkeit einer in der 001-Ebene verwinkelten, gestört ferrodistortiven Ordnung, bei gleichzeitiger Ausrichtung nur kurzer Cr-F-Achsen in der kristallographischen c-Richtung, wie sie die Auswertung der Pulver-Neutronenbeugungsdiagramme der triklinen γ-$CuZrF_6$- Phase mit c/a < 1 nahelegt (vgl.Kap.5.5). Abb.23 gibt die Anordnung der $M^{II}F_6$- Polyeder in einer ungestört ferrodistortiven bzw. ungestört antiferrodistortiven Ordnung wieder. Unter einer ferrodistortiven Ordnung tetragonal geweiteter Oktaeder in der geordneten ReO_3-Struktur ist eine Ausrichtung aller langen $M^{II}F_6$- Abstände in eine gemeinsame Vorzugsrichtung zu verstehen. Sie führt zu einer tetragonalen Elementarzelle mit c/a > 1. Die entsprechende antiferrodistortive Ordnungsvariante ist durch c/a < 1 gekennzeichnet. Hier ist die tetragonale c-Richtung ausschließlich durch kurze M^{II}-F- Abstände bestimmt; in der 001-Ebene hingegen alternieren lange und kurze M^{II}-F-Abstände benachbarter $M^{II}F_6$- Polyeder in aufeinander senkrecht stehenden Gittergeraden.

In Analogie zum Cu^{2+}- Ion würde man auf eine energetische Präferenz der tetragonal geweiteten vor der gestauchten oktaedrischen Koordination schließen. Außerdem wäre eine kooperative Jahn-Teller-Ordnung mit antiferrodistortiver Symmetrie in der geordneten ReO_3- Struktur weniger begünstigt, da sie notwendigerweise zu einer starken Verzerrung der $Me^{IV}F_6$- Oktaeder führt [57]. Aus den kristallographischen Daten (298K) lassen sich die CrF-Abstände zu ca. 2,0Å(4x) und 2,2Å(2x) - geweitet - oder alternativ 2,1Å(4x) und 2,0Å(2x)- gestaucht - abschätzen. Diese vergleichsweise

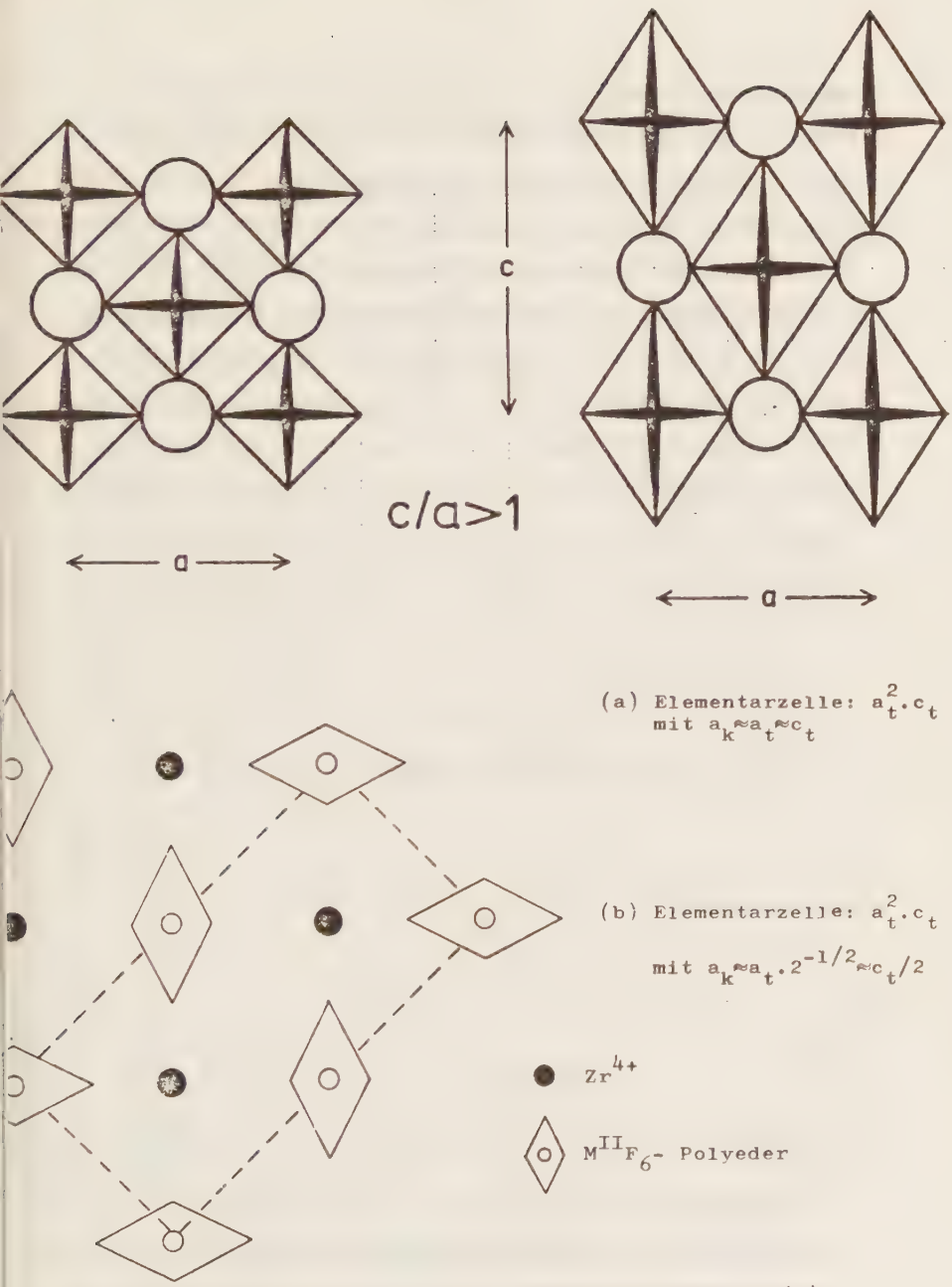


Abb.23: Ferrodistortive (a) und antiferrodistortive (b) Anordnung elongierter $M^{II}F_6$- Polyeder.

geringfügige Jahn-Teller-Deformation ist in Übereinstimmung mit den ligandenfeldspektroskopischen Ergebnissen [3o]. Die im Vergleich zur Ionenradiensumme deutlich erniedrigte mittlere Gitterkonstante $\bar{a}$ der tetragonalen Phase (Tab.12), deutet möglicherweise auf seitlich der Cr^{II}-Me^{IV}- Kernverbindungslinien liegende Fluorliganden hin, ähnlich dem Modell der triklinen $CuZrF_6$- Phase (vgl. auch die Struktur des $CuSn(OH)_6$ [58]). Der Übergang zur kubischen Struktur könnte durch einen Wechsel vom statischen zu einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt verursacht sein, doch deuten vorläufige Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie (Kap.6.2) eher auf eine in der kubischen Phase vorliegende statistische Verteilung tetragonal verzerrter CrF_6- Polyeder hin.

Der Phasenübergang tetragonal → kubisch erfolgt ohne eine auffällige Volumenänderung (Tab.12), jedoch nach Ausweis der Guinier-Simon-Aufnahmen sprunghaft (Abb.24).

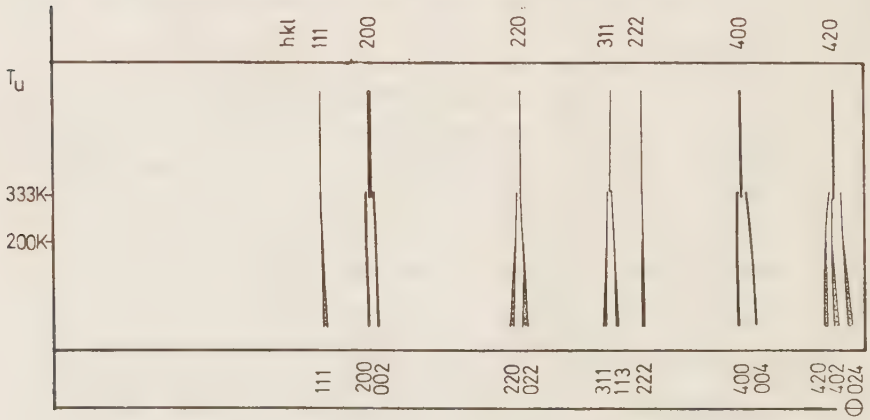


Abb.24: Guinier-Aufnahme des $CrHfF_6$ zwischen 8oK und 5ooK (oben: kubische, unten: für den Temperaturbereich 2ooK < T < 333K gültige tetragonale Indizierung).

Die im Vergleich zur Hafnium-Verbindung höhere Umwandlungstemperatur des $CrZrF_6$ könnte durch eine etwas stärkere Jahn-Teller-Deformation der CrF_6- Polyeder verursacht sein (vgl.die $c_t/a_t.2^{1/2}$- Verhältnisse in Tab.12). Die isomorphe Substitution von loMol% Cr^{2+} durch Fe^{2+} oder Mn^{2+} schließlich senkt $T_u(\delta \rightarrow \alpha)$ drastisch ab und stabilisiert bereits bei 298K die kubische Phase.

In diesem Zusammenhang ist die Struktur des $CuSn(OH)_6$ interessant [58]. Sie ist die tetragonale Jahn-Teller-Variante ($P4_2/nnm$) des kubischen geordneten ReO_3- Typs mit nichtlinearen M^{II}-OH-Me^{IV}- Bindungen (Pn3). Der in der kubischen Modifikation dieser Raumgruppe schwachen trigonalen Stauchung der $Cu(OH)_6$- Oktaeder überlagert sich eine tetragonale Weitung als Folge des Jahn-Teller-Effekts. Die kooperative Ordnung der geweiteten $Cu(OH)_6$- Polyeder ist angenähert ferrodistortiv und führt zu $c/a > 1$. Im Unterschieddazu kristallisieren $CrHfF_6$ und $CrZrF_6$ mit $c/a < 1$.

Cr^{2+} ist in der Größe dem Mn^{2+}- Ion vergleichbar, so daß im Temperaturbereich um 15o - 2ooK ein zweiter Phasenübergang erwartet wird, der dem Wechsel von der ReO_3- in die $LiSbF_6$- Struktur entspricht (Tab.12). Tatsächlich deutet sich solch eine Phasenumwandlung in den Guinier-Aufnahmen an (Abb.24). Sie macht sich insbesondere durch charakteristische Verbreiterungen mancher Reflexe (nicht aufgelöste Aufspaltungen) bei ca. 15oK - $CrZrF_6$- bzw. 2ooK - $CrHfF_6$- bemerkbar. In Analogie zu den im Anschluß diskutierten Cu^{2+}- Verbindungen dürfte sich hier die tetragonale δ-Modifikation in eine durch den Jahn-Teller-Effekt

modifizierte γ-Struktur vom $LiSbF_6$- Typ transformieren. Die Jahn-Teller-Variante der $LiSbF_6$- Struktur ist vermutlich von sehr niedriger (trikliner) Symmetrie, da sich der dreizähligen Vorzugsrichtung der hexagonalen Wirtsgitterstruktur eine Jahn-Teller-Deformation entlang einer vierzähligen Achse der CrF_6- Oktaeder überlagert. Ähnliche geometrische Verhältnisse werden für die Strukturen des Verbindungspaares Ba_2NiTeO_6 und Ba_2CuTeO_6 gefunden [55,59].

Während Cr^{2+} als M^{II}- Ion nur mit den redoxunempfindlichen Hf^{4+}- und Zr^{4+}- Ionen zu Verbindungen $CrMe^{IV}F_6$ kombiniert werden konnte (Kap.2.1), sind eine ganze Reihe von Cu^{2+}-Fluoriden dieses Typs bekannt (Tab.7). Von diesen wurde das erstmals von Hoppe dargestellte $CuSnF_6$, sowie $CuZrF_6$ und $CuHfF_6$ [3o] zwischen 8oK und 8ooK untersucht. Während die erstgenannte Verbindung in diesem Temperaturbereich stets die $LiSbF_6$- Struktur besitzt, zeigen die beiden anderen Fluoride zweistufige Phasenübergänge von einer Tieftemperatur γ-Modifikation zu einer β-Phase vom $LiSbF_6$-Typ bzw. von der β- zur kubischen α-Modifikation mit der geordneten ReO_3- Struktur (Tab.9,13).
Die Tieftemperatur γ-Modifikation ist, wie bereits bei der Diskussion der Cr^{2+}- Fluoride erwähnt, eine Jahn-Teller-Variante der $LiSbF_6$- Struktur. Da die Jahn-Teller-Symmetriekomponente des $CuZrF_6$ und $CuHfF_6$ vergleichsweise stark ausgeprägt ist, sind die meisten Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen (pseudo)tetragonal mit den in Tab.13 aufgeführten Gitterkonstanten erfaßbar (innenzentrierte Zelle mit Z=2).

	a_t a)	c_t a)	$c_t/a_t \cdot 2^{1/2}$	V_t b)	V_h x c)	T_u^1 ($\gamma \rightarrow \beta$)	T_u^2 ($\beta \rightarrow \alpha$)
$CuHfF_6$	$5{,}53_5$	7,67	$o{,}98_o$	≈47o		298	435
	$5{,}54_5$	7,74	$o{,}98_7$	≈476	481		
$CuZrF_6$	$5{,}56_5$	$7{,}69_5$	$o{,}97_8$	≈477		353	383
	5,6o	7,77	$o{,}98_1$	≈487	491		

Tab.13: Gitterparameter (Å) der triklinen γ-Modifikation
a) angenäherte tetragonale Beschreibung von $CuHfF_6$ und $CuZrF_6$ {bei 8oK bzw. T_u^1: 1. bzw. 2.Zeile)
b) $V_t = 2a_t^2 \cdot c_t$ (in $Å^3$) c) vgl.Tab.9 u.9a

Der γ→ β- Phasenübergang ist nach Ausweis der Guinier-Aufnahmen eher kontinuierlich (Abb.25) und entsprechend von keinem außerhalb der Fehlerbreite liegenden Volumensprung begleitet.

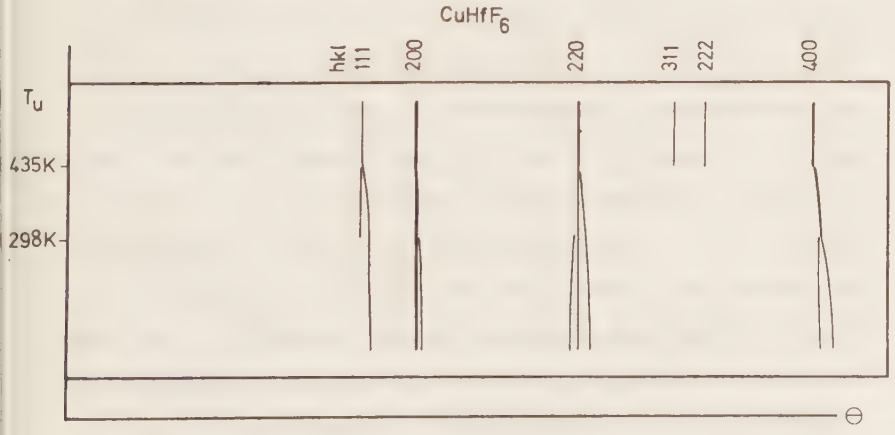


Abb.25: Guinier-Aufnahme des $CuHfF_6$ zwischen 8oK und 5ooK; oben: Indizierung der kubischen Phase.

Den EPR-Spektren (Kap.5.5) läßt sich entnehmen, daß der Jahn-Teller-Effekt sowohl in der γ- als auch in der β-Modifikation statisch ist. Anscheinend ist jedoch das Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung der CuF_6- Einzeloktaeder in der β-Phase etwas geringer als in der γ-Phase, so daß sie von der $LiSbF_6$- Struktur ohne eine Symmetrieänderung aufgefangen werden kann. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung (Kap.3.5) im Stabilitätsbereich der γ-Modifikation bestätigen diese Annahme.

Der Phasenübergang von der β- in die α-Modifikation schließt sich in Natur und Abhängigkeit von geometrischen Größen ganz denjenigen an, die für Verbindungen mit weitgehend Jahn-Teller-stabilen M^{II}-Ionen gefunden wurden (Tab.9, Abb.22) und ist demnach nicht Jahn-Teller-induziert. Diesem Übergang geht auch kein Wechsel vom statischen zum dynamischen Jahn-Teller-Effekt parallel. Ein dynamisches Verhalten wird EPR-spektroskopisch erst deutlich oberhalb der Temperatur des β-α-Phasenübergangs gefunden (Kap.5.5).

Die beschriebenen Phasenübergänge verlaufen nur sehr zögernd; so lassen sich die α,-β- und γ-Modifikation - wenn auch nicht immer phasenrein - metastabil bei Raumtemperatur erhalten [3o]. Abschließend sei noch einmal festgestellt, daß sowohl eine Jahn-Teller-Variante der kubischen ReO_3-Phase {tetragonale δ-Modifikation von $CrZr(Hf)F_6$}, als auch der hexagonalen $LiSbF_6$- Struktur {trikline Tieftemperatur-γ-Modifikation von $Cu(Cr)Zr(Hf)F_6$} existieren.

Die Temperaturabhängigkeit der c/a-Verhältnisse (Abb.25a) im Existenzbereich der pseudotetragonalen Phasen des $CuZrF_6$ und $CrZrF_6$ entspricht dem analogen schleppenden Phasenübergangsverhalten der Verbindungen mit weitgehend Jahn-Teller-stabilen $\ddot{U}^{II}$- Ionen beim $\ddot{U}$bergang trigonal → kubisch. Die Tetragonalität nimmt dabei mit steigender Temperatur im Sinne des später vorgeschlagenen Strukturmodells für $CuZrF_6$ (s.Kap.5.5) mit zunehmender Bindungswinkelung ab.

Der analoge Verlauf beim $CrZrF_6$ deutet darauf hin, daß die Strukturen essentiell gleich sind, doch folgt aus dem c/a-Verlauf, daß die Winkelungen zwischen den eckenverknüpften Oktaedern bei $CrZrF_6$ vergleichsweise größer sind.

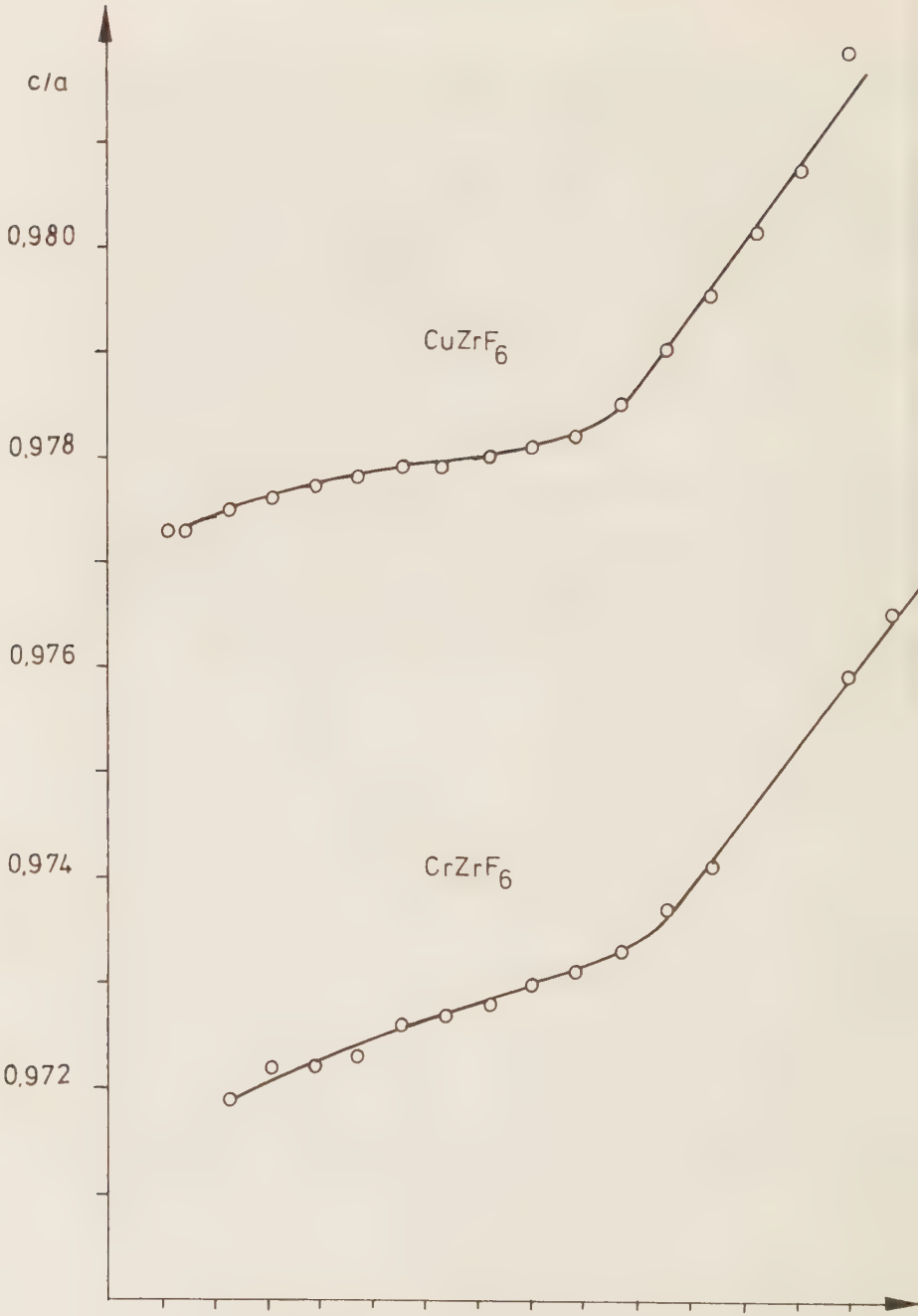


Abb.25a: c/a-Verhältnisse der pseudotetragonalen Elementarzelle (Z = 4)

3.3.3. Der Zusammenhang der hexagonalen Gitterkonstanten mit den Fluorlagen der Raumgruppe $R\bar{3}$ [12].

Setzt man die M^{II}-F-(a_{II}) sowie Me^{IV}-F-Abstände (a_{IV}) anhand der Ionenradiensummen als bekannt voraus, so lassen sich für im hexagonalen $LiSbF_6$- Typ kristallisierende Verbindungen $M^{II}Me^{IV}F_6$ die folgenden Zusammenhänge zwischen den Gitterkonstanten a und c, den Abständen a_{II} und a_{IV} sowie den x-,y-,z-Parametern der 18zähligen Punktlage der Fluorionen in der Raumgruppe $R\bar{3}$ herstellen:

$$\left|\frac{a_{II}}{a}\right|^2 = x^2 + y^2 - xy - x + 1/3 + 6r^2(1/6 + z)^2 \qquad (6)$$

$$\left|\frac{a_{IV}}{a}\right|^2 = x^2 + y^2 - xy + 6r^2z^2 \qquad (7)$$

$$\left|\frac{a_{II}}{a}\right|^2 - \left|\frac{a_{IV}}{a}\right|^2 = 1/3 - x + r^2(1/6 + 2z) \qquad (8)$$

wobei r das reduzierte hexagonale Achsenverhältnis $c/a.6^{1/2}$ ist. Der Valenzwinkel M^{II}-F-Me^{IV} zwischen den eckenverknüpften $M^{II}F_6$- und $Me^{IV}F_6$- Oktaedern in dieser Struktur berechnet sich zu

$$\gamma = \arccos \left|\frac{(a_{II} + a_{IV})^2 - u^2}{2a_{II}a_{IV}} - 1\right| \qquad (9)$$

u ist der Abstand zwischen den über Fluor verbrückten M^{II}- und Me^{IV}- Ionen:

$$u = a \left|\frac{2 + r^2}{6}\right|^{1/2} \qquad (10)$$

Die Fluorionen bilden mit der dreizähligen c-Vorzugsachse der Struktur die Winkel α_{II} bzw. α_{IV} innerhalb der $M^{II}F_6$- bzw. $Me^{IV}F_6$- Oktaeder. Sie sind bei wiederum bekannten Metall-Fluor-Abständen a_{II} und a_{IV} aus den z-Lageparametern der F^-- Ionen zugänglich:

$$\alpha_{II} = \text{arc cos } \frac{c}{a_{II}}(1/6+z) \qquad (11)$$

Daraus erhält man unter Eliminierung von z und unter der Voraussetzung identisch verzerrter $M^{II}F_6$- und $Me^{IV}F_6$- Oktaeder ($\cos \alpha_{II} = \cos\alpha_{IV} = \cos\alpha$):

$$\cos\alpha = \frac{c}{6(a_{II} + a_{IV})} \qquad (12a)$$

Sind die Oktaeder regulär ($\alpha = 54°55'$), so gilt:

$$z = -\frac{a_{IV}}{c.3^{1/2}} = \frac{a_{II}}{c.3^{1/2}} - 1/6 \qquad (12b)$$

$$c = (a_{II} + a_{IV})2.3^{1/2} = c_{ideal} \qquad (12c)$$

Da die Beziehung (12b) in der Tat für einen großen Teil der diskutierten Verbindungen (Tab.9 u.11) in guter Näherung gültig ist, lassen sich unter der Voraussetzung von durch Ionenradiensummen bestimmten Metall-Fluor-Abständen a_{II}, a_{IV} und unter Verwendung der Gleichungen (12b),(7) und (8) die z-, y- und x-Lageparameter der Fluorionen angeben:

$$z = -1/6 \frac{a_{IV}}{a_{II} + a_{IV}}$$

$$y = A - \{ 2/3 . \frac{a_{IV}^2}{a^2} - 3A^2 \}^{1/2} \qquad (13)$$

$$x = 2A$$

$$\text{mit } A = 1/6 \{1 - \frac{2}{a^2}(a_{II}^2 - a_{IV}^2)\} \qquad (14)$$

Der Übergang von der $LiSbF_6$- Struktur ($R\bar{3}$) zum geordneten ReO_3- Gitter mit linear eckenverknüpftem Oktaedergerüst $\{a = (a_{II} + a_{IV})2^{1/2};\ \gamma = 180^o\}$ der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ führt, wenn die hexagonale Aufstellung beibehalten wird, zu den folgenden vereinfachten Relationen:

$$z = -B;\ y = 2B;\ x = 4B \qquad (15)$$

$$\text{mit } B = \frac{a_{IV}}{6(a_{II} + a_{IV})}$$

Liegen überdies die F^-- Ionen symmetrisch zu den Kationen auf den M^{II}-Me^{IV}- Kernverbindungslinien ($a_{II}=a_{IV}$), so ergeben sich für x,y,z die speziellen Punktlagen: 1/3, 1/6 und - 1/12.

Die experimentelle Relevanz der Gleichungen (9) und (13) wurde an einigen Verbindungen $M^{II}Me^{IV}F_6$ und am $LiSbF_6$ selbst überprüft (Tab.14). Die Übereinstimmung der berechneten Lageparameter der Fluorionen sowie des M^{II}-F-Me^{IV}-Verknüpfungswinkels γ mit den entsprechenden Werten für das $LiSbF_6$ (Einkristallstrukturanalyse)[35] ist sehr gut. Größere Abweichungen, insbesondere in der y-Koordinate,

Verbindung	a_{II}(Å)	a_{IV}(Å)	x	y	z	γ
$LiSbF_6$	a)$2,01_5$	$1,88_5$	o,32o7	o,o549	-o,o8o6	148,4°
	c)$2,032^{\pm}6$	$1,877^{\pm}6$	o,3186$^{\pm}$13	o,o54o$^{\pm}$12	-o,o799$^{\pm}$4	147,5°
$NiSnF_6$	a)$1,97_5$	$1,96_5$	o,3323	o,o472	-o,o831	144,9°
	c)1,94	1,97	o,338	o,o64	-o,o83	148°
$CaMnF_6$	a)$2,27_5$	$1,81_5$	o,2872	o,oo63	-o,o74o	138,5°
	b)$2,24_5$	$1,76_5$	o,2862	o,o2o9	-o,o734	145°
	c)$2,21_7$	1,72	o,2941	o,o6	-o,o7	153°
$ZnPtF_6$	a)1,995	$1,9o_5$	o,3239	o,o246	-o,o814	141,8°
	b)1,98	$1,89_5$	o,324o	o,o3o5	-o,o814	144,4°
	c)1,97	1,88	o,319	o,o48	-o,o83	146°
$CoHfF_6$	a)2,01	$1,98_5$	o,3312	o,11o4	-o,o828	164,3°
	b)2,o3	$2,oo_5$	o,3312	o,o963	-o,o828	157,5°
$CuZrF_6$	a)$1,98_5$	$1,99_5$	o,3342	o,1138	-o,o835	165°

Tab.14: Berechnete a), b) und experimentelle c) Lageparameter der F^-- Ionen und M^{II}-F-Me^{IV}- Verknüpfungswinkel in Kristallgittern vom $LiSbF_6$- Typ.
{a)aus den Ionenradiensummen (mit r_{Cu} = o,71Å und r_F = 1,275Å)bzw. b)aus davon abweichenden Werten berechnet}.

findet man beim Vergleich mit Daten, die auf röntgenographischen Pulvermessungen basieren. Naturgemäß werden jedoch die experimentellen F^-- Lagen in diesen Beispielen eine große Fehlerbreite besitzen, insbesondere wenn sehr schwere Atome wie Pt oder Rh präsent sind. Im Anschluß an diese Arbeit sollen die F^-- Lageparameter weiterer $M^{II}Me^{IV}F_6$-Verbindungen ($NiZrF_6$ und $CaSnF_6$) mit Hilfe der Neutronenbeugung exakter bestimmt werden. Die c-Gitterparameter der in Tab.11 (vgl.auch Tab.9) zusammengestellten repräsentativen Auswahl von Fluoriden der Stöchiometrie $M^{II}Me^{IV}F_6$, die in der $LiSbF_6$- Struktur kristallisieren, lassen sich in sehr vielen Fällen durch die Ionenradien nach Shannon und Prewitt reproduzieren. Größere Abweichungen sind vermutlich die Folge fehlerhafter Ionenradien oder merklicher trigonaler Verzerrungen der $M^{II}F_6$- bzw. $Me^{IV}F_6$- Koordinationspolyeder. Größere positive Abweichungen des $c_h/3^{1/2}$-Wertes von a^x sprechen für trigonal geweitete Oktaeder ($\alpha < 54°44'$), negative Abweichungen für entlang der $\bar{3}$-Achse gestauchte Oktaeder, wie den Gleichungen (12a) und (12c) entnommen werden kann:

$$\cos\alpha = \frac{c}{c_{ideal}} \cdot 3^{-1/2} \qquad (12d)$$

Derartige Effekte sind besonders deutlich, wenn große M^{II}- und kleine Me^{IV}- Kationen präsent sind (Tab.11). So sind z.B. die CaF_6^{4-}- und GeF_6^{2-}- Oktaeder im $CaGeF_6$ (Tab.9) trigonal gestaucht. Die entsprechenden trigonalen Winkel berechnen sich in der kubischen Modifikation zu $\alpha = 55{,}8°$

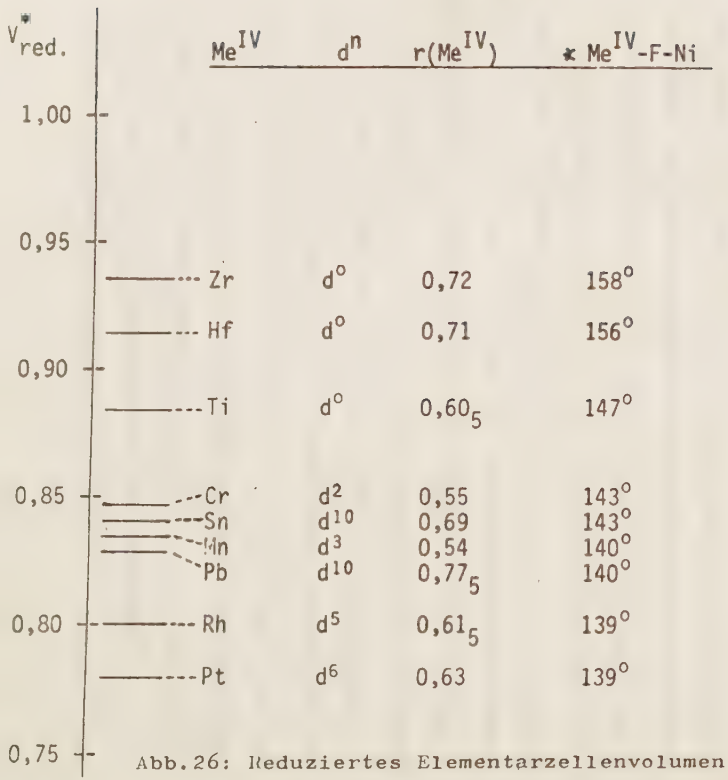
(bei T_u) und in der hexagonalen Phase zu $\alpha = 55{,}4°$ (bei T_u) bzw. 55,2° (bei 8oK).

Die in Tab.9 aufgeführten Fluorohafnate und Zirkonate hingegen besitzen in der kubischen Modifikation reguläre $M^{II}F_6$- und $Me^{IV}F_6$- Oktaeder (s.auch Möβbauerspektrum des $FeZrF_6$ in der kubischen Phase, Kap.6). Beim Übergang in die hexagonale Phase ist eine leichte trigonale Weitung dieser Polyeder zu beobachten ($c_h > c_{ideal}$), die sich mit fallender Temperatur verstärkt, wie aus der Zunahme von c_h abgelesen werden kann. So ergeben sich für $FeZrF_6$ trigonale Winkel von $\alpha = 54{,}6°(T_u)$ bzw. $\alpha = 54{,}5°$(8oK), die nur sehr wenig vom idealen Wert $\alpha = 54°44'$ abweichen. Daβ die trigonalen Symmetriekomponenten in der Tat wenig ausgeprägt sind, ist auch den Ligandenfeldspektren (Kap.4) zu entnehmen, die keine Aufspaltungen erkennen lassen.

Unstimmigkeiten in den Ionenradien beeinflussen insbesondere den y-Lageparameter der Fluorliganden und den Verknüpfungswinkel γ. Der Einfluβ ist gering, solange die Ionenradien-Toleranzen unterhalb von 1% liegen und γ stark von 18o° abweicht (Tab.14). Bei groβen Verknüpfungswinkeln kann der Fehler erheblich sein. Da in dieser Arbeit jedoch stets Schluβfolgerungen aus Änderungen dieser Winkel gezogen wurden, ist deren genaue numerische Größe kaum von Einfluβ. Schlieβlich läβt sich feststellen, daβ mit den Gleichungen (9) und (13) recht genaue strukturelle Informationen über die Lagen der Fluorliganden im $LiSbF_6$-Gitter erhalten werden können, wenn die hexagonale c-Gitterkonstante der Bedingung (12b) genügt.

3.4. Der Einfluß der Ionengröße und der Elektronenkonfiguration auf den Strukturtyp.

Eine Sichtung des experimentellen Materials zeigt unmittelbar, daß das Elementarzellenvolumen von $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen, die im $LiSbF_6$-ReO_3-Strukturbereich zu finden sind, umso geringer und damit auch die M^{II}-F-Me^{IV}- Bindung umso gewinkelter ist, desto kleiner das Me^{IV}- Ion ist und desto stärker seine Elektronenkonfiguration von der Edelgasschale abweicht (Abb.26). Der erstgenannte geometrische Effekt läßt sich durch die Sequenz Zr, Hf, Ti, der elektronische Effekt durch die Abfolge Ti, Rh, Pt oder Hf, Sn einprägsam belegen. Lediglich Pb^{IV}, für das deutlich größere Verknüpfungswinkel als für Sn^{IV} erwartet werden, macht eine Ausnahme. Möglicherweise ist der Übergang von der 3d zur 4d- Schale die Ursache. Weniger deutlich ausgeprägt sind die durch das niedriger geladene und damit weniger strukturbestimmende M^{II}- Ion verursachten Bindungswinkeleffekte. So sollte auch γ mit steigendem M^{II}- Ionenradius größer werden.(Vgl.Ni^{2+} mit Mn^{2+} in Abb.26.) Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit der Zunahme der Phasenübergangstemperaturen mit abnehmender Me^{IV}- und M^{II}- Ionengröße sowie zunehmender d-Elektronenzahl der Me^{IV}- Ionen (Kap.3.3.1). Dieser Effekt konnte nun auch mit Hilfe geeigneter Mischkristallreihen feiner studiert werden. Vor allem zeigte sich hierbei, welche quantitativen Auswirkungen einmal bei Variation eines M^{II}- Ions (geometrischer Effekt) und einmal bei Änderung der d-Elektronenkonfiguration - Sn^{IV} → Zr^{IV} (elektronischer und geometrischer Effekt) zu beob-



$NiMe^{IV}F_6$

Me^{IV}	d^n	$r(Me^{IV})$	$\sphericalangle Me^{IV}$-F-Ni
Zr	d^0	0,72	158°
Hf	d^0	0,71	156°
Ti	d^0	$0,60_5$	147°
Cr	d^2	0,55	143°
Sn	d^{10}	0,69	143°
Mn	d^3	0,54	140°
Pb	d^{10}	$0,77_5$	140°
Rh	d^5	$0,61_5$	139°
Pt	d^6	0,63	139°

$MnMe^{IV}F_6$

Me^{IV}	d^n	$r(Me^{IV})$	$\sphericalangle Me^{IV}$-F-Mn
Zr(Hf)	$d^0(d^0)$	0,72(0,71)	180°(180°)
Ti	d^0	$0,60_5$	152°
Sn	d^{10}	0,69	147°
Ge	d^{10}	0,54	144°
Pt	d^6	0,63	140°

Abb.26: Reduziertes Elementarzellenvolumen und M^{II}-F-Me^{IV}-Verknüpfungswinkel (298K) von im $LiSbF_6$-Typ kristallisierenden Fluoriden $M^{II}Me^{IV}F_6$ ($V^x_{red} = 1/r^2$).

achten sind.

Bei kontinuierlichem Austausch des Zn^{2+}- Ions durch das etwas kleinere Ni^{2+}- Ion ändern sich die kristallographischen Parameter wie Tab. 15 zu entnehmen ist.

x	$a_h/\mathring{A}$	$c_h/\mathring{A}$	$c_h/a_h \cdot 6^{1/2}$	$V/\mathring{A}^3$	$\sphericalangle \ddot{U}^{II}$-F-$Me^{IV}$
o	$-a_k=7,97_9$ -			$508,_o$	$\approx 180°$
o,1	$5,56_3$	$13,89_8$	$1,02_o$	$496,_5$	$166,^{\circ}_5$
o,3	$5,54_o$	$13,90_4$	$1,02_5$	$492,_5$	$165,^{\circ}_o$
o,5	$5,51_9$	$13,88_o$	$1,02_7$	$488,_o$	$163,^{\circ}_5$
o,7	$5,50_1$	$13,87_3$	$1,03_o$	$485,_o$	$162,^{\circ}_5$
o,9	$5,49_o$	$13,85_8$	$1,03_o$	$482,_5$	$161,^{\circ}_5$
1,o	$5,48_3$	$13,84_9$	$1,03_1$	$481,_o$	$161,^{\circ}_5$

Tab.15: Die kristallographischen Daten der $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$-Mischkristallreihe.

Der $\ddot{U}^{II}$bergang von der geordneten ReO_3- Struktur in die hexagonale $LiSbF_6$-Struktur vollzieht sich bei der Mischkristallreihe in analoger Weise wie bei den temperaturabhängigen Phasenumwandlungen der stöchiometrischen Verbindungen. Eine Umrechnung der kubischen Gitterkonstanten des $ZnZrF_6$ über $a_k/2^{1/2} = a_h$ und $a_k \cdot 3^{1/2} = c_h$ führt zu den hexagonalen Parametern:

$$a_h = 5,64_2; \quad c_h = 13,82_o.$$

Damit ist wiederum der Phasenübergang (x=o → x=o,1) mit einer Schrumpfung in der a_h-Ebene (-1,4%) und einer schwächeren Weitung (+o,6%) der kristallographischen c-Richtung verbunden, entsprechend einer geringfügigen trigonalen

Weitung der $U^{II}F_6$- Polyeder im $LiSbF_6$- Gitter (Kap.3.3.3). Die Abhängigkeit des Zellvolumens V = f(x) mit

$$V_h = \frac{2a_h^2 \cdot c_h}{3^{1/2}} \quad \text{bzw.} \quad V_k = a_k^3$$

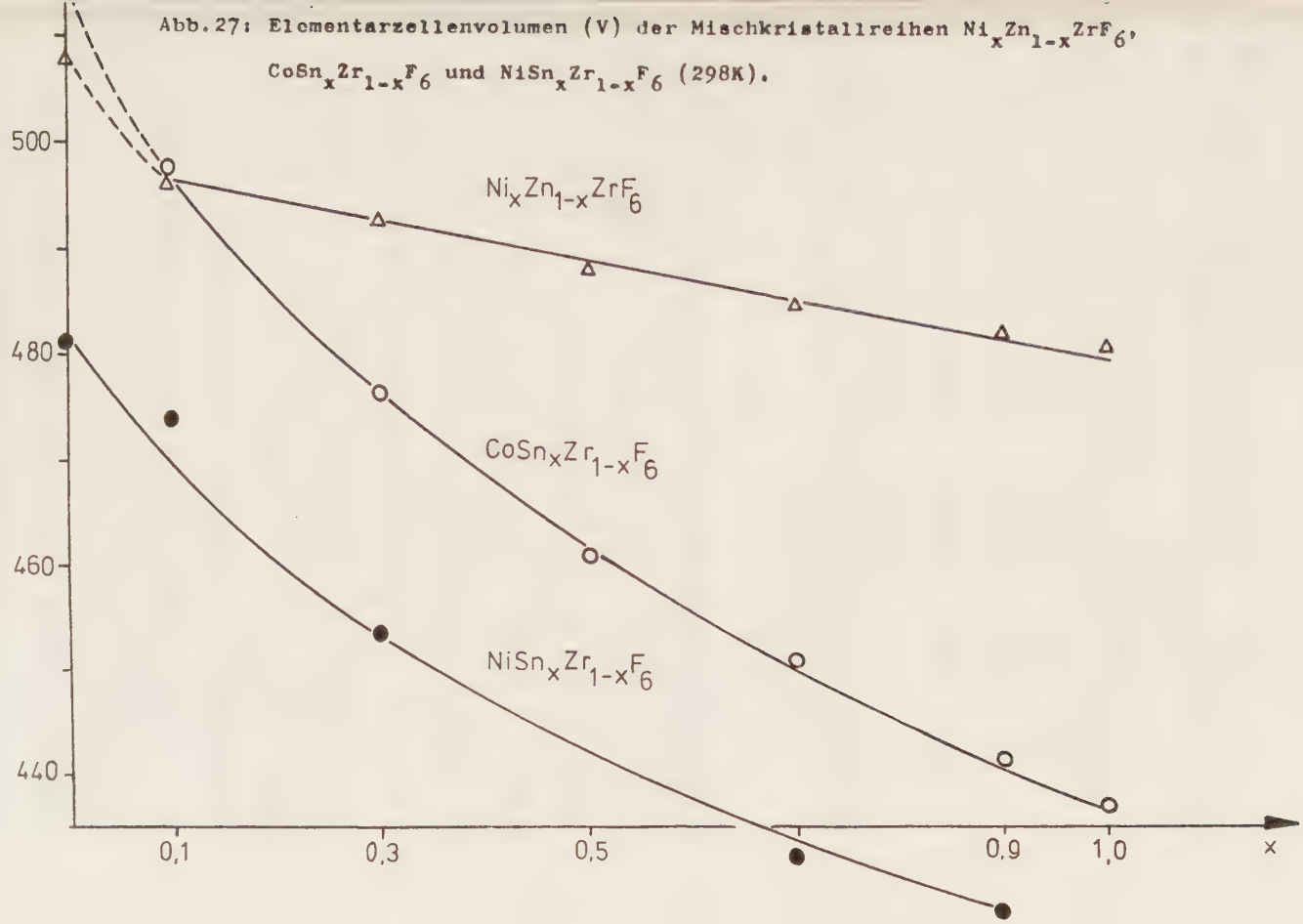
ist aus Abb.27 ersichtlich. Bis zum x=o,1-Gehalt bewirkt der Einbau des etwas größeren Zn^{2+}- Ions eine lineare Zunahme des Elementarzellenvolumens. Von x=1,o bis x=o,1 nimmt das Volumen um $\Delta V_h \approx 16 Å^3$ zu, während der Phasenübergang zu einer Volumenzunahme von $\Delta V \approx 11 Å^3$ führt, die zugleich mit einer drastischen Aufweitung des U^{II}-F-Me^{IV}-Bindungswinkels verbunden ist (Tab.15).

In den Mischkristallreihen $NiSn_xZr_{1-x}F_6$ und $CoSn_xZr_{1-x}F_6$ wurde außer den Me^{IV}- Ionenradien (Sn^{4+} = o,69Å; Zr^{4+} =o,72Å) auch die d^n-Elektronenkonfiguration des Me^{IV}- Ions variiert (Tab.16 u.17).

x	$a_h/Å$	$c_h/Å$	$c_h/a_h \cdot 6^{1/2}$	$V/Å^3$	$\sphericalangle U^{II}$-F-Me^{IV}
o	$5,48_3$	$13,84_9$	$1,o3_1$	481	$161,^\circ_5$
o,1	$5,44_2$	$13,85_9$	$1,o4_o$	473	$159,^\circ_o$
o,3	$5,32_2$	$13,86_5$	$1,o6_3$	453	$152,^\circ_o$
o,7	$5,2o_6$	$13,82_3$	$1,o8_4$	433	$147,^\circ_o$
o,9	$5,17_2$	$13,81_1$	$1,o9_o$	426	$146,^\circ_o$
1,o	$5,15_2$	$13,76_3$	$1,o9_1$	422	$145,^\circ_o$

Tab.16: Die kristallographischen Daten der $NiSn_xZr_{1-x}F_6$-Mischkristallreihe.

Abb. 27: Elementarzellenvolumen (V) der Mischkristallreihen $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$, $CoSn_xZr_{1-x}F_6$ und $NiSn_xZr_{1-x}F_6$ (298K).



x	a_h/Å	c_h/Å	$c_h/a_h \cdot 6^{1/2}$	V/Å^3	$\sphericalangle \ddot{U}^{II}$-F-$Me^{IV}$
o	-a_k=8,o1_9-			516	≈18o°
o,1	5,55$_9$	13,94$_3$	1,o2$_4$	498	164°,$_o$
o,3	5,43$_2$	13,97$_9$	1,o5$_1$	476	156°,$_o$
o,5	5,34$_8$	13,96$_5$	1,o6$_6$	461	151°,$_5$
o,7	5,28$_9$	13,96$_3$	1,o7$_8$	451	149°,$_o$
o,9	5,24$_o$	13,92$_2$	1,o8$_5$	441	147°,$_o$
1,o	5,21$_1$	13,93$_3$	1,o9$_2$	437	146°,$_o$

Tab.17: Die kristallographischen Daten der $CoSn_xZr_{1-x}F_6$-Mischkristallreihe.

Die beiden Mischkristallreihen unterscheiden sich dadurch, daß bei den $NiSn_xZr_{1-x}F_6$- Verbindungen beide Endglieder (x=o; x=1) in der $LiSbF_6$- Struktur kristallisieren, während beim $CoSn_xZr_{1-x}F_6$ einmal der $LiSbF_6$- Typ (x=1) und einmal der geordnete ReO_3- Typ (x=o) vorliegt.
Ein Vergleich der Tabellen 15, 16 und 17 zeigt unmittelbar, daß der Austausch der d^{10}- gegenüber d^o- konfigurierten Me^{IV} hinsichtlich der Änderungen des Elementarzellenvolumens, der Bindungswinkelungen und des reduzierten hexagonalen Achsenverhältnisses beträchtlich größere Effekte induziert als der Austausch der weniger strukturbestimmenden $\ddot{U}^{II}$- Ionen. Die lineare Abhängigkeit V = f(x) bei der $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$- Reihe wird bei den beiden anderen Reihen durch einen nichtlinearen Kurvenverlauf größerer Steigung abgelöst (Abb.27). Dem geometrischen Größeneffekt überlagert sich in diesen beiden Mischkristallreihen ein starker elektronischer Effekt. Die Volumenzunahme im Be-

reich $1,o \geq x \geq o,1$ von $\Delta V_h \approx 61 Å^3$ (Co^{2+}-Reihe) bzw. $\Delta V_h \approx 51 Å^3$ (Ni^{2+}-Reihe) ist im vergleichbaren Bereich um den Faktor drei bis vier gegenüber den $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$- Verbindungen erhöht. Die Schrumpfungs- bzw. Weitungseffekte der kristallographischen Gitterkonstanten liegen mit

$$\Delta a_h = -6,o\% \quad \text{und} \quad \Delta c_h = -o,6\%$$

bei der $NiSn_xZr_{1-x}F_6$ (jeweils x=o,1 bis x=1,o) und

$$\Delta a_h = -8,1\% \quad \text{und} \quad \Delta c_h = +o,3\%$$

bei der $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe ebenfalls wesentlich höher.

Während bei allen drei Mischkristallreihen a_h mit zunehmendem x kontinuierlich abnimmt, steigt die c_h- Gitterkonstante im gleichen Bereich zuerst leicht an, um dann ebenfalls geringfügig abzunehmen.

3.5. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung am $CuZrF_6$- Kristallpulver.

Die beim $CuZrF_6$ röntgenographisch mit der Guinier-Simon-Kamera beobachteten drei Modifikationen (s.Kap.3.3.2)

$$\underset{\text{kubisch}}{\alpha\text{-}CuZrF_6} \xrightarrow{383K} \underset{\text{trigonal}}{\beta\text{-}CuZrF_6} \xrightarrow{353K} \underset{\text{triklin}}{\gamma\text{-}CuZrF_6}$$

gaben Veranlassung eine Neutronenbeugungsuntersuchung vorzunehmen, um die Lageparameter des F^-- Ions genauer festlegen zu können.[x)]

3.5.1. Neutronenbeugungsuntersuchung

Die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme wurde am Reaktor FR2 der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, vorgenommen. Zur Aufnahme wurde die Probe (2og) in ein Quarzgefäß eingeschmolzen und in einen heizbaren Aluminiummantel eingebracht. Die Messung erfolgte gleichzeitig mit 4 Zählrohren, die im 2θ-Bereich um jeweils 15° gegeneinander verschoben waren. Eine genaue Beschreibung von Versuchsanordnung und Methode findet sich unter [6o] und [61].
Die vier erhaltenen Diagramme wurden über Vergleichsreflexe im Überlappungsgebiet zu einem Datensatz vereinigt. Es

x) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr.V.Propach, Marburg, für die Auswertung und Verfeinerung der Datensätze, sowie Herrn Dr.S.Klein, Karlsruhe, für die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme sehr herzlich danken.

wurden Aufnahmen von Raumtemperatur bis 393K durchgeführt. Die Wellenlänge lag bei λ = 1,1061Å. Die Standardabweichung 2 $\sigma_{2\theta}$ in der Festlegung eines Reflexes (2θ) ist mit der Halbwertsbreite $H_{2\theta}$ eines Reflexes über

$$\sigma_{2\theta} = H_{2\theta}/(2\ln 2)^{1/2} \qquad (16)$$

verknüpft [62], wobei gilt:

$$H_{2\theta} = \{A + B\,tg\theta + C\,tg^2\theta\}^{1/2}. \qquad (17)$$

Die Konstanten A, B und C sind durch die Auflösung des Diffraktometers bestimmt, die Konstante A auch noch über die Mosaikverteilung der Pulverprobe. Die Konstanten ergaben sich zu:

$$A = 0{,}340; \quad B = -1{,}531; \quad C = 2{,}961.$$

Explizit wird die Halbwertsbreite $H_{2\theta}$ der Gauss-Kurven- im Fall der Neutronenbeugung gehorcht das Profil eines einzelnen Reflexes im Pulverdiagramm einer einfachen Gauss-Kurve - nach Gleichung (17) angeglichen. Zur quantitativen Berechnung der Intensitäten und zur Verfeinerung der Lageparameter und der Temperaturfaktoren stand das Programm PERNOD [62] (Pulver-Einkristall-Röntgen- und Neutronenbeugungs-ORFLS aus Darmstadt) zur Verfügung. Dieses Programm erlaubt die Bestimmung zweier Gütefaktoren:
als Gütefaktor für die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Reflexintensitäten den kristallographischen R_c-Wert.

$$R_c = \frac{\sum_{hkl}\left[I^{beob.}_{hkl} - SI^{ber.}_{hkl} \right]}{\sum_{hkl} I^{beob.}_{hkl}} \qquad (18)$$

(S = Wichtungsfaktor über die Reflexintensitäten).
Dieser R-Wert hat jedoch weniger Aussagekraft als im Einkristallfall. Deutlicher ergibt sich die Güte einer Verfeinerung aus dem Rp-Wert eines Diagrammprofils:

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta} \left[I_{2\theta}^{beob.} - SI_{2\theta}^{ber.} \right]}{\sum_{2\theta} I_{2\theta}^{beob.}} \qquad (19)$$

In die Profil-R-Werte R_p gehen die statistischen Fehler der einzelnen gemessenen Stützpunktswerte ein, so daß diese R_p-Werte immer größer als die Gütefaktoren R_c sind, die mit den integralen Intensitäten gebildet werden.
Die durch die Aluminiumummantelung der $CuZrF_6$- Probe resultierenden Al-Reflexe wurden dem Untergrund zugeschlagen.

3.5.2. Die kubische α-Modifikation

Im Neutronenbeugungsdiffraktogramm des α-$CuZrF_6$ bei 393K wurden wie in der Guinier-Simon-Aufnahme die Auswahlregeln für eine Flächenzentrierung gefunden. Es lag also nahe, die geordnete ReO_3- Überstruktur in der Raumgruppe Fm3m mit

Cu^{2+} in o,o,o

Zr^{4+} in 1/2,1/2,1/2

und auf der 24-zähligen Lage

F^- in o,o,z

anzunehmen. Übereinstimmend mit der Guinier-Simon-Aufnahme wurde die Gitterkonstante aus dem Neutronenbeugungsdiffraktogramm zu a = 7,93$_9$ Å bestimmt. Die kristallographischen Parameter, die anisotropen Temperaturfaktoren β_{ij}[63] und die Wurzeln der mittleren Verschiebungsquadrate RMSD

für $CuZrF_6$ in Fm3m finden sich in den Tabellen 18 und 19. Diesem Strukturvorschlag widersprechen folgende Überlegungen:

I. EPR-Messungen zeigen im Temperaturbereich von 353K - 393K ein anisotropes Signal, einem statischen Jahn-Teller-Effekt des d^9-konfigurierten Cu^{2+}- Ions auch oberhalb des Phasenübergangs trigonal → kubisch entsprechend. Dieses Signal wandelt sich bei weiter steigender Temperatur kontinuierlich in ein isotropes Signal um. Erst bei ca.46oK ist das EPR-Spektrum charakteristisch für einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt, der in Übereinstimmung mit der Raumgruppe Fm3m wäre (Kap.5.5). Unter einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt versteht man, daß die lange Vorzugsrichtung eines jeden CuF_6^{4-}- Polyeders zwischen den drei vierzähligen Oktaederachsen wechselt, so daß im zeitlichen Mittel ein unverzerrter Oktaeder resultiert. Der Übergang zwischen den drei gleichwertigen Konfigurationen läßt sich durch Pseudorotation um dreizählige Oktaederachsen beschreiben.

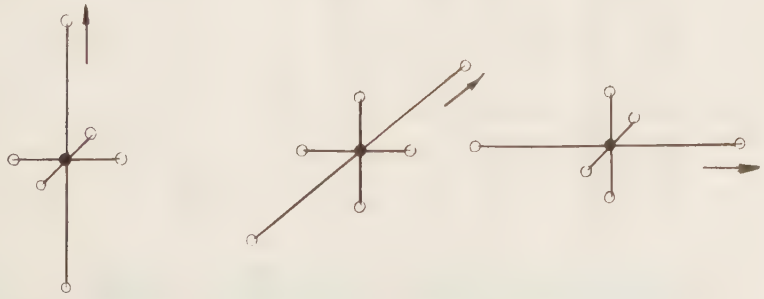


Abb.28: Dynamischer Jahn-Teller-Effekt tetragonal geweiteter CuF_6^{4-}- Polyeder

Atom		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	A[1]
in F23											3 + 8
4Cu	4a	o	o	o	o,oo35(6)	o,oo35	o,oo35				
4Zr	4b	o,5	o,5	o,5	o,oo34(8)	o,oo34	o,oo34				
24F	48h	o,o152(4)	o,o11o(5)	o,2495(9)	o,o2o9(3)	o,o2o9(3)	o,o165(3)	o,oo4(1)	o,ooo(5)	o,ooo(8)	
R = o,o14											
R_p = o,o69											
4 in Pn3											3 + 8
4Cu	4b	o	o	o	o,o1o(4)	o,o1o	o,o1o				
4Zr	4c	o,5	o,5	o,5	o,ooo(5)	o,ooo	o,ooo				
24F	24h	o,o14(1)	o,oo7(1)	o,253(2)	o,o19(1)	o,o24(1)	o,o18(1)	o,ooo(3)	o,o14(3)	o,ooo(3)	
R = o,o9o											
R_p = o,133											
in Fm3											2 + 6
4Cu	4a	o	o	o	o,oo29(6)	o,oo29	o,oo29				
4Zr	4b	o,5	o,5	o,5	o,oo41(8)	o,oo41	o,oo41				
24F	48h	o	o,o186(3)	o,2494(9)	o,o2o2(4)	o,o2o2(4)	o,o171(4)	o	o	o,ooo(3)	
R = o,o15											
Rp= o,o7o											
in F$\bar{4}$3m											2 + 6
4Cu	4a	o	o	o	o oo48(9)	o,oo48	o,oo48				
4Zr	4b	o,5	o,5	o,5	o,oo2(1)	o,oo2	o,oo2				
24F	48h	o,o13o(2)	o,o13o	o,2493(9)	o,o216(3)	o,o216	o,o162(2)	o,oo5(1)	o,ooo(5)	o,ooo	
R = o,o13											
R_p = o,o69											
in Fm3m											1 + 4
4Cu	4a	o	o	o	o,oo32(7)	o,oo32	o,oo32				
4Zr	4b	o,5	o,5	o,5	o,oo37(9)	o,oo37	o,oo37				
24F	24e	o	o	o,2494(9)	o,o238(9)	o,o238	o,o17o(3)	o	o	o	
R = o,o13											
R_p = o,o69											

Tab.18: $CuZrF_6$ in F23, Pn3, Fm3, F$\bar{4}$3m, Fm3m mit anisotropen Temperaturfaktoren

[1] A = Anzahl der Variablen (ohne Skalenfaktor), aufgeteilt in Lageparameter und Temperaturfaktoren

Raumgruppe	Atom	RMSD(x)	RMSD(y)	RMSD(z)	Cu-F (Å)	Zr-F (Å)	Cu-F-Zr
F23	Cu	o,1e5	o,1o5	o,1o5	1,985(8)	1,994(8)	171,4(3)°
	Zr	o,1o4	o,1o4	o,1o4			
	F	o,233	o,282	o,23o			
Pn3	Cu	o,18	o,18	o,18	2,o12(17)	1,965(17)	172,8(7)°
	Zr	o,o	o,o	o,o			
	F	o,32	o,28	o,11			
Fm3	Cu	o,o96	o,o96	o,o96	1,985(8)	1,995(8)	171,5(3)°
	Zr	o,114	o,114	o,114			
	F	o,254	o,254	o,234			
F$\bar{4}$3m	Cu	o,123	o,123	o,123	1,984(8)	1,996(8)	171,3(3)°
	Zr	o,o89	o,o89	o,o89			
	F	o,293	o,228	o,227			
Fm3m	Cu	o,1oo	o,1oo	o,1oo	1,98o(4)	1,989(4)	18o°
	Zr	o,1o8	o,1o8	o,1o8			
	F	o,276	o,276	o,233			

Die Streulängen b betragen: b(Cu) = o,76 b(Zr) = o,62 und b(F) = o,55

Tab.19: RMSD-Werte und Abstände für $CuZrF_6$ in F23, Pn3, Fm3, F$\bar{4}$3m, Fm3m

II. Die bereits in Kap. 3.3 diskutierte Temperaturabhängigkeit der kubischen Gitterkonstante a. Bei Verbindungen mit kleineren M^{II}- Ionen- wie Cu^{2+}- werden im Vergleich mit den Ionenradiensummen etwas zu kleine experimentelle Gitterkonstanten gefunden ($T \geq T_u$), so daß möglicherweise die F^-- Ionen nicht auf den Elementarzellenkanten liegen.

III. Die anomal großen Temperaturfaktoren und damit auch die RMSD-Werte für das F^-- Ion im Vergleich mit denen des Cu^{2+}- und Zr^{4+}- Ions (Tab.18 u.19)- es werden Werte in gleicher bzw. nur geringfügig erhöhter Größe erwartet - zeigen ebenfalls an, daß mit o, o, z eine zu spezielle Lage für das F^-- Ion gewählt wurde. Die Größe der RMSD-Werte läßt auf Abweichungen von den linearen Bindungsverhältnissen schließen. Unter Zugrundelegung der stets in dieser Arbeit verwendeten Ionenradien für Cu^{2+}-, Zr^{4+}- und F^- [3o], errechnet sich die Abweichung der F^-- Ionen von den Elementarzellenkanten zu o,15Å.

Diese drei Gründe gaben Veranlassung, $CuZrF_6$ auch in niedriger symmetrischen kubischen Raumgruppen aufzustellen. H.Strunz et.al.[37] haben für $M^{II}Sn(OH)_6$- Verbindungen die Raumgruppe Pn3 und G.Teufer [36] für $NaSbF_6$ Pa3 vorgeschlagen. Die quantitative Rechnung in diesen beiden primitiven Raumgruppen mit F^- auf 24-zähligen Lagen mit x, y, z zeigt aber, daß dieser Vorschlag für $CuZrF_6$ nicht korrekt ist. Reflexe, die den Auswahlregeln entsprechen, werden mit zu starker Intensität berechnet (Abb.29).Als Konsequenz dieser Tatsache werden die kristallographischen Gütefak-

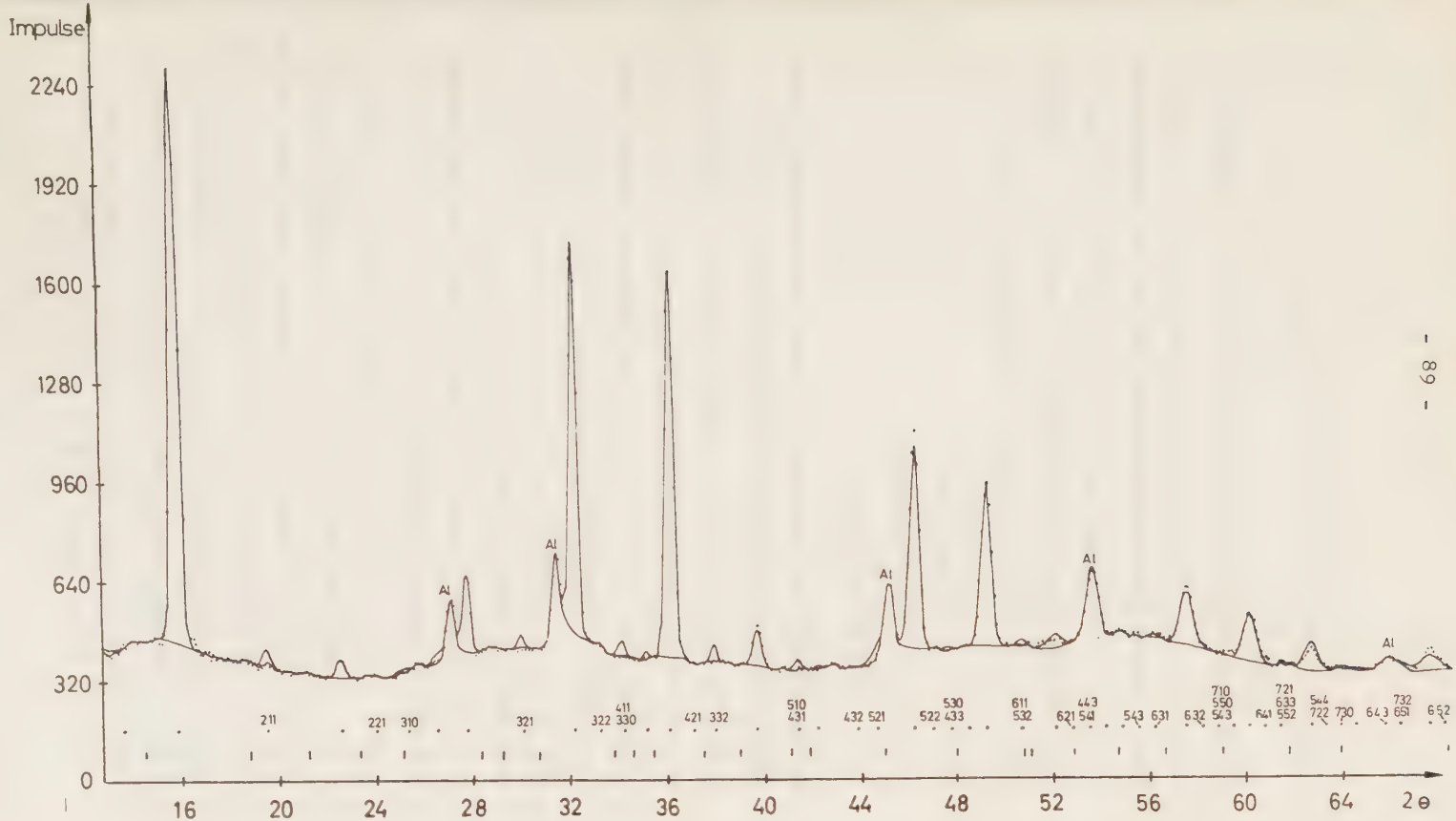


Abb:29 Neutronendiagramm von $CuZrF_6$ in Pa3

toren R_c und R_p zu hoch gefunden (Tab.18).

Einen weiteren Strukturvorschlag stellt die statistische Halbbesetzung einer 48-zähligen Lage durch F^-- Ionen in einer flächenzentrierten Raumgruppe dar. Auf diese Weise sind - unter Beibehaltung der Flächenzentrierung- seitlich von den Elementarzellenkanten liegende F^-- Lagen möglich. Hierfür kommen folgende Raumgruppen in Frage:

F23 mit 48h: x, y, z

Fm3 mit 48h: o, y, z

und $F\bar{4}3m$ mit 48h: x, x, z.

Die Resultate der Rechnung in diesen Raumgruppen finden sich in Tab.18, das Neutronenbeugungsdiffraktogramm in Fm3 zeigt Abb.3o. Gütefaktoren und Atomabstände zeigen keine signifikanten Unterschiede innerhalb aller flächenzentrierten Raumgruppen (Tab.18 u.19). Die Abstände entsprechen der Summe der Ionenradien (mit r_{Cu} = o,71Å; r_{Zr} = o,72Å und r_F = 1,275Å [3o].) Auch in den Raumgruppen F23, Fm3 und $F\bar{4}3m$ sind die β_{ij}-Werte fast identisch mit denen in Fm3m. Es ist anzunehmen, daß das F^-- Ion erst ab ca.46oK auf den Elementarzellenkanten liegt. Die halbe Gitterkonstante beträgt bei 46oK a/2 = 3,976Å (Summe der Ionenradien = 3,98oÅ), so daß lineare Cu-F-Zr-Bindungen angenommen werden können. Offenbar ist der Übergang nach Fm3m erfolgt. Ob die großen Temperaturellipsoide (393K) durch einen statischen Jahn-Teller-Effekt mitverursacht werden, soll an einer Verbindung mit einem Jahn-Teller-stabilen Ion überprüft werden. Die Veröffentlichung der Ergebnisse am

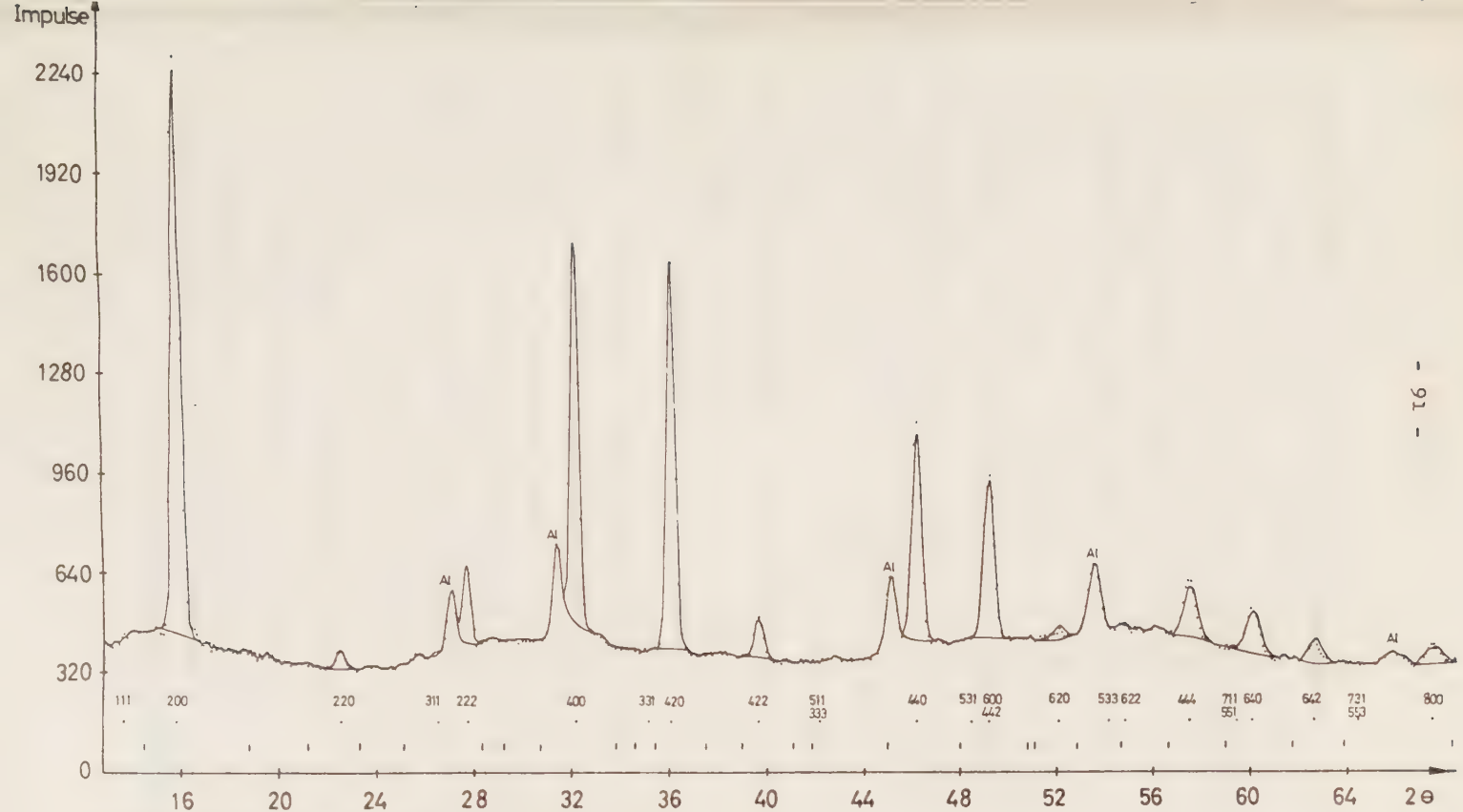


Abb:30 Neutronendiagramm von $CuZrF_6$ in Fm3

$NiZrF_6$ im kubischen und im trigonalen Bereich ist in Vorbereitung. Dieser statische Jahn-Teller-Effekt sollte die RMSD-Werte stark beeinflussen. Die nahezu identische Größe der Temperaturellipsoide für z, y und x in den aufgestellten F-Raumgruppen deutet außerdem auf eine statistische Verteilung langer und kurzer Achsen der CuF_6^{4-}- Polyeder im Gitter hin.
So sprechen übereinstimmend alle strukturellen und spektroskopischen Ergebnisse nach allem nicht nur für eine Position der F^-- Ionen seitlich der Elementarzellenkanten bei 393K, sondern auch für eine nicht exakt fixierte Lage der F^-- Ionen als Folge einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung der CuF_6^{4-}- Oktaeder mit einer statistischen Verteilung der langen Achsen. Die Gütefaktoren in F23, Fm3 und $F\bar{4}3m$ erlauben ebenso wie die anisotropen Temperaturfaktoren keine Entscheidung für eine der drei Raumgruppen.

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung muß aus Symmetriegründen eine Obergruppen-Untergruppen-Beziehung zwischen den Raumgruppen der beiden ineinander übergehenden Phasen bestehen [64]. Zwar erlaubte die Auswertung der Guinier-Simon-Aufnahme des $CuZrF_6$ die Bestimmung der Ordnung des Phasenübergangs kubisch → trigonal nicht zweifelsfrei, doch spricht der schleppende Verlauf (EPR), verbunden mit einem vergleichsweise schwachen Sprung des Elementarzellenvolumens bei T_u (Tab.9) für eine enge Symmetriekorrelation zwischen den beiden Phasen. Da die trigonale Modifikation des $CuZrF_6$ in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert, käme als kubische Obergruppe nur Fm3 in Betracht.

3.5.3. Die trigonale β- und die trikline γ-Modifikation.

Die trigonale β-Phase des $CuZrF_6$ mit dem engen Existenzbereich 353K < T < 383K ließ sich in den Neutronenbeugungsdiffraktogrammen nicht fassen. Aus Röntgendiffraktogrammen und Guinier-Simon-Aufnahmen, die gegenüber der $LiSbF_6$-Struktur in $R\bar{3}$ mit Z=1 keine Überstrukturreflexe zeigten, konnten die Gitterkonstanten ermittelt werden. Die in Tab.9 aufgeführten hexagonalen Gitterkonstanten und Lageparameter (Tab.14) des β-$CuZrF_6$ entsprechen der großen Zelle mit Z=3. Die Umrechnung auf die unimolekulare rhomboedrische Zelle mit Z=1 erfolgte über folgende Gleichungen:

$$a_{rh} = \frac{a_{hex}}{3^{1/2}} \cdot A \qquad (20)$$

$$\sin\frac{\alpha_{rh}}{2} = \frac{3^{1/2}}{2A} \qquad (21)$$

$$A = \{1+1/3(c_{hex}^2/a_{hex}^2)\}^{1/2} \qquad (22)$$

Für die rhomboedrische Aufstellung folgt a = 5,626Å und $\alpha = 58,9_3^{\circ}$. Legt man die Cu-F- bzw. Zr-F-Abstände der α-Modifikation zugrunde, so erhält man die Lageparameter der Tab.2o.

Atom	in	x	y	z
1 Cu	1a	o	o	o
1 Zr	1b	o,5	o,5	o,5
6 F	6f	o,3o27	-o,2493	o,1961

Der Winkel Cu-F-Zr beträgt 165°

Tab.2o: $CuZrF_6$ in $R\bar{3}$ (rhomboedrischer Aufstellung)

Ein Strukturvorschlag für die Tieftemperatur-γ-Modifikation ergibt sich unter der schon diskutierten Annahme, daß sich der trigonalen Verzerrung der Elementarzelle des $LiSbF_6$- Typs eine Jahn-Teller-induzierte tetragonale Symmetriekomponente überlagert (Kap.3.3.2). Diese Voraussetzung führt zum Bild einer triklinen Zelle. Rechnet man die triklinen Gitterkonstanten auf ein pseudotetragonale Zelle um, so erhält man ein c/a-Verhältnis von o,982, in Übereinstimmung mit den Angaben in [3o].

Die EPR-Spektren bei Raumtemperatur (Kap.5.5) zeigen, wie auch schon in der kubischen α-Modifikation, Signale, die auf geweitete CuF_6- Oktaeder, jedoch mit zusätzlicher orthorhombischer Komponente, zurückgehen. Um eine Entscheidung darüber treffen zu können, ob die für das c/a < 1-Verhältnis verantwortliche Ordnung antiferrodistortiver oder anderer Art ist, war die trikline Zelle mit Z=1 nicht geeignet, deshalb erschien die Wahl einer Zelle mit Z=2 zunächst sinnvoll:

$$\vec{a}_2 = \vec{b}_1 - \vec{c}_1 \qquad (23)$$

$$\vec{b}_2 = \vec{b}_1 - \vec{a}_1 \qquad (24)$$

$$\vec{c}_2 = \vec{a}_1 + \vec{c}_1 \qquad (25)$$

Hierin sind: $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$ Basisvektoren in $P\bar{1}$ mit Z=1

$\vec{a}_2, \vec{b}_1, \vec{c}_2$ Basisvektoren in $P\bar{1}$ mit Z=2.

Mit dieser Umrechnung wurden die folgenden Gitterkonstanten erhalten:

$$a = 5{,}51\text{Å}; \quad b = 5{,}54\text{Å}; \quad c = 9{,}79\text{Å};$$

$$\alpha = 1o6{,}3^\circ; \quad \beta = 1o7{,}3^\circ; \quad \gamma = 59{,}5^\circ.$$

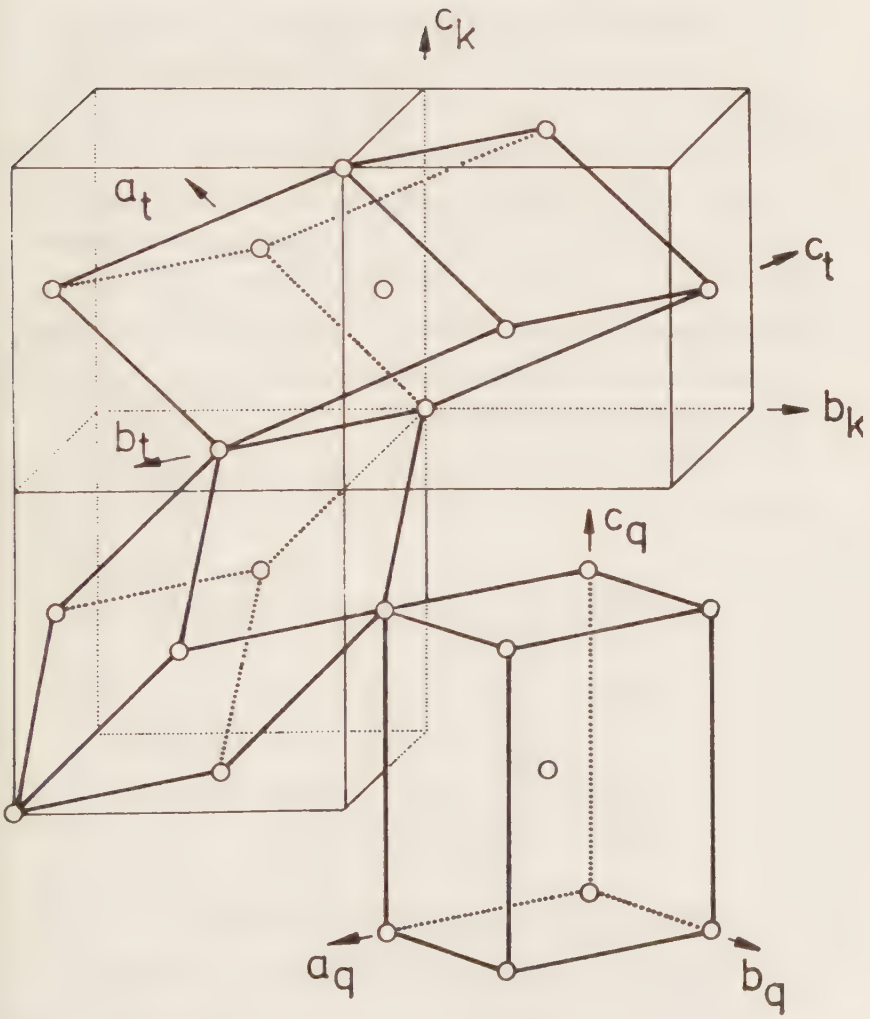


Abb. 31: Die Elementarzellen von $CuZrF_6$

kubisch mit a_k, b_k, c_k (Z=4)

pseudotetragonal mit a_q, b_q, c_q (Z=2)

triklin mit a_t, b_t, c_t (Z=2)

rhomboedrisch (Z=1)

Abb.31 zeigt den Zusammenhang der einzelnen Elementarzellen der $CuZrF_6$- Modifikationen. (Die Kreise entsprechen Cu^{2+}- Positionen in den jeweiligen Zellen.) Die unimolekulare rhomboedrische Elementarzelle geht durch geringfügige trikline Verzerrungskomponenten in die unimolekulare trikline Zelle über (Tab.22). Die Gitterachsen a_t, b_t und c_t begrenzen die Elementarzelle der triklinen Struktur mit Z=2, die auch pseudotetragonal mit Z=2 aufgestellt werden kann (a_q, b_q, c_q). Diese pseudotetragonale Zelle wird im EPR-Kapitel zur Interpretation der EPR-Spektren des $CuZrF_6$ betrachtet. Die Würfel in Abb.31 schließlich repräsentieren die Abmessungen der geordneten kubischen Phase mit Z=4. Tab.21 zeigt die Besetzung der Lagen in $P\bar{1}$ mit Z=2 für $CuZrF_6$.

Atom	in	x	y	z
Cu(1)	1a	o	o	o
Cu(2)	1h	o,5	o,5	o,5
Zr	2i	o,25	o,25	o,75
F(1)-F(6)	2i	x	y	z

Tab.21: $CuZrF_6$ in $P\bar{1}$ mit Z=2

In dieser Aufstellung wurde eine Verfeinerung der Neutronenbeugungs-Pulverdaten vorgenommen. Die Startparameter für die Lagen der F^-- Ionen wurden aus den trigonalen Lageparametern (Tab.2o) errechnet. Die Umrechnung rhomboedrisch (Z=1) → triklin (Z=2) erfolgte über folgende Matrix.

Raumgruppe	Fm3			R$\bar{3}$			PĪ		
a,b,c (Å)	5,613			5,626			5,57	5,6o	5,64
α,β,γ (°)	6o			58,9			58,7	58,5	59,4
V (Å^3)	125,1			122,8				121,4	
Cu	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Zr	o,5	o,5	o,5	o,5	o,5	o,5	o,5	o,5	o,5
F (1,2)	o,231	-o,231	o,268	o,3o3	-o,249	o,196	o,31 o,28	-o,25 -o,22	o,21 o,21
F (3,4)	o,268	o,231	-o,231	o,196	o,3o3	-o,249	o,17 o,19	o,3o o,32	-o,25 -o,27
F (5,6)	-o,231	o,268	o,231	-o,249	o,196	o,3o3	-o,36 -o,33	o,26 o,21	o,3o o,33

Tab.22: $CuZrF_6$ in Fm3, R$\bar{3}$ und PĪ (jeweils mit Z=1)

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_t \\ \vec{b}_t \\ \vec{c}_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \vec{a}_{1(rh)} \\ \vec{a}_{2(rh)} \\ \vec{a}_{3(rh)} \end{pmatrix} \qquad (26)$$

Der kristallographische R-Wert konnte bis R_c = o,o37, der Profil-R-Wert bis R_p = o,11 verfeinert werden (Abb.32). Offensichtlich ist eine bessere Profilverfeinerung wegen der großen Anzahl von nicht aufgelösten Reflexen problematisch. Außerdem war die Errechnung eines Datensatzes aus den vier Zählrohrmessungen schwierig, da im Überlappungsgebiet breite, nicht gut aufgelöste Reflexe lagen. Die Vielzahl der Anpassungsparameter (28) im Vergleich mit der Reflexanzahl (Abb.32) zeigt außerdem, daß hier die Grenze der Möglichkeit einer Strukturaufklärung aus Pulverdaten erreicht wurde.

Zum Vergleich der drei Modifikationen wurden in Tab.22 alle Gitterkonstanten und Lageparameter auf die trikline Zelle mit Z=1 umgerechnet. Die Lageparameter der triklinen Zelle mit Z=2 ließen sich mit der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

in die Zelle mit Z=1 transformieren. Die aus den eben genannten Gründen nicht sehr exakten Lageparameter wurden explizit angegeben, um die relativ kleinen Änderungen - die kristallographischen Gitterparameter betreffend - bei

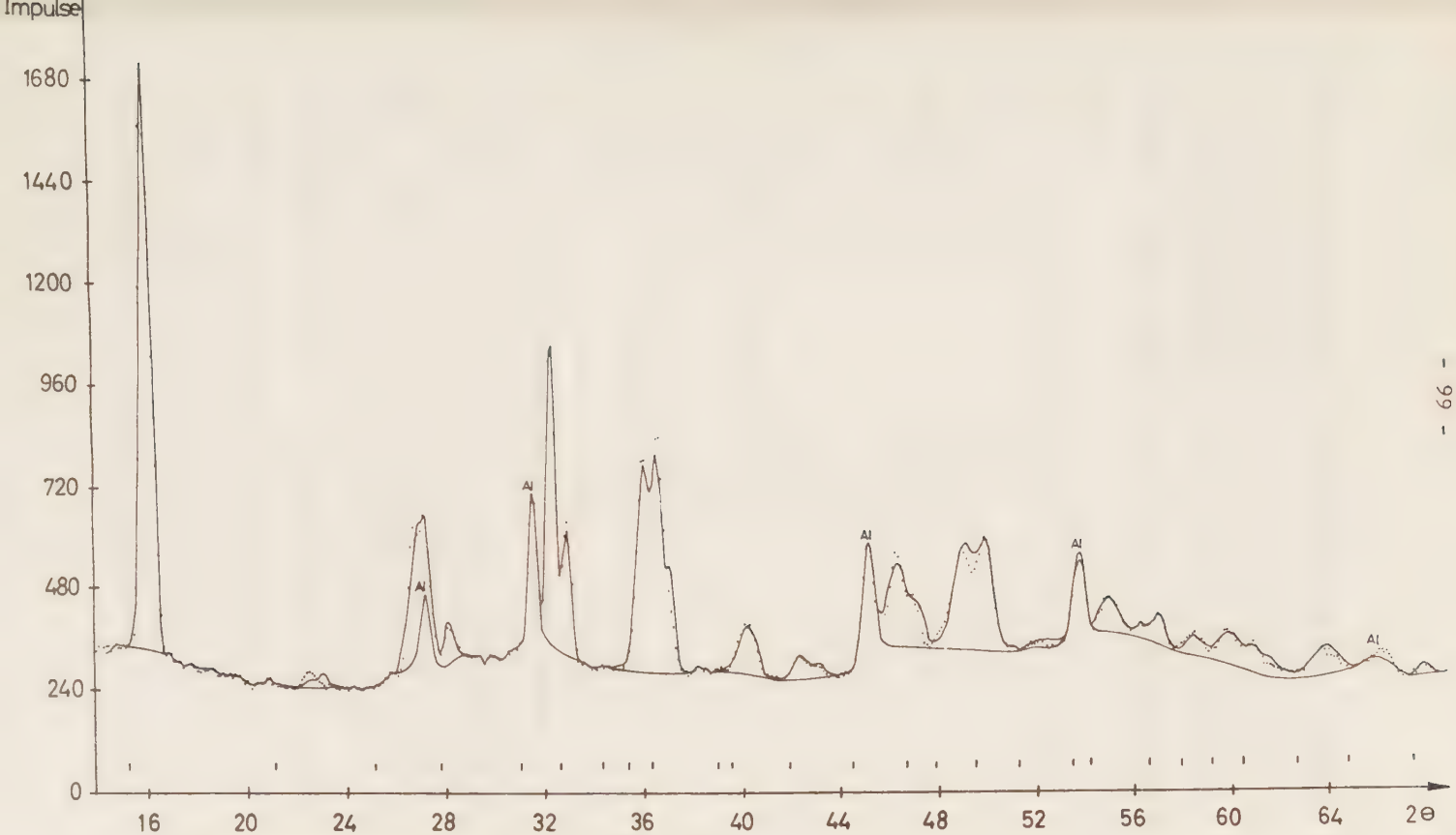


Abb: 32 Neutronendiagramm von $CuZrF_6$ in PT (Z=2)

der Symmetriereduktion kubisch → trigonal → triklin aufzuzeigen. Die Angabe von sechs verschiedenen F^--Lagen ist die Folge der Wahl der für einen Vergleich besser geeigneten Zelle mit Z=1. Abb.33 zeigt die Gruppenbeziehungen zwischen den vermutlichen Raumgruppen der Modifikationen des $CuZrF_6$.

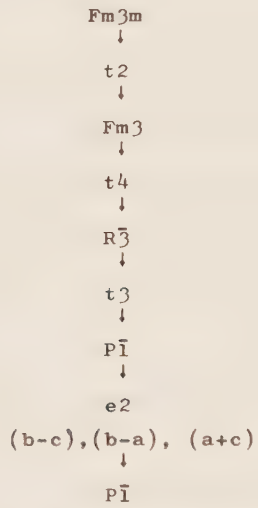


Abb.33: Gruppenbeziehungen im $CuZrF_6$

Der Übergang von Fm3m nach Fm3 bei 460K, der allen experimentellen Ergebnissen nach mit dem Abrücken der F^-- Ionen von den Elementarzellenkanten zusammenhängen sollte, ist translationsgleich vom Index 2. Es folgt ein translationsgleicher Übergang vom Index 4 in die Raumgruppe des $LiSbF_6$-Typs ($R\bar{3}$), dem sich die Symmetriereduktion zur triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ anschließt. Dieser letzte Schritt wird in einen translationsgleichen Übergang vom Index 3 und einen äquivalenten vom Index 2 aufgeteilt, um die Symmetriebe-

ziehungen mit maximalen Untergruppen beschreiben zu können [65]. Wie schon früher bemerkt, setzen diese Symmetrieüberlegungen Phasenübergänge 2.Ordnung voraus, dieser Voraussetzung widersprechen jedoch weder die Guinier-Aufnahme noch die EPR-Spektren in der Nähe der Übergangstemperaturen.

Abschließend sei festgestellt, daß beim Phasenübergang des $CuZrF_6$ von der Raumgruppe $R\bar{3}$ in die Raumgruppe $P\bar{1}$ eine statistische Verteilung der langen und kurzen Oktaederachsen zugunsten einer sich einstellenden Ordnung der langen Achsen aufgegeben wird, wie die Änderungen der Lageparameter der F^-- Ionen in $P\bar{1}$, sowie die Ergebnisse der EPR-Spektroskopie belegen (Kap.5.5).

Die Röntgendiffraktogramme erlauben für das γ-$CuZrF_6$ eine pseudotetragonale Indizierung (Abb.8a,S.15). Offenbar ist die tetragonale Komponente signifikanter als die rhomboedrische. Über die Symmetrierelationen der tetragonalen zur triklinen Aufstellung, sowie über die strukturellen Details der γ-Modifikation - wie Abstände und Orientierung der CuF_6^{4-}- Polyeder in der Elementarzelle - wird ausführlich im EPR-Kapitel berichtet. Diese Aufteilung wurde vorgenommen, weil die kristallographischen Daten dort unmittelbar zur Berechnung der spektroskopischen g-Werte angewendet werden.

4. Die Ergebnisse der Ligandenfeldspektroskopie.

Die Ligandenfeldspektren der Substanzen wurden in Pulverform am PMQII und DMR-21 (Firma Zeiss) aufgenommen. Gemessen wurde in der Regel von $4oooo cm^{-1}$ bis $12ooo cm^{-1}$ mit einer PbS-Zelle und darüber hinaus mit einem Photomultiplier. Spektren bei 4,2K wurden am PMQII registriert, wobei ein Verdampferkryostat der Firma Leybold zur Erzeugung der tiefen Temperatur benutzt wurde. Der apparative Aufbau ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden [66]. Beim selbstregistrierenden DMR-21 konnten sowohl Raumtemperatur - als auch 8oK-Aufnahmen registriert werden. Für die Tieftemperaturaufnahmen diente dazu ein von den Herren Dr.P.Köhler und Dr.V.Propach selbstentwickelter Kryostat, der mit flüssigem Stickstoff beschickt wurde [67]. Die Aufnahme der Spektren erfolgte am DMR-21 mit einem Papiervorschub von 3omm/min und einem Wellenzahlenvorlauf von $loocm^{-1}/s$, der Transmissionsbereich lag zwischen O-lo% und O-2oo%.

Ligandenfeldspektroskopisch wurden folgende d^n-Systeme untersucht:

$3d^4$: Cr^{2+}

$3d^5$: Mn^{2+}

$3d^6$: Fe^{2+}

$3d^7$: Co^{2+}

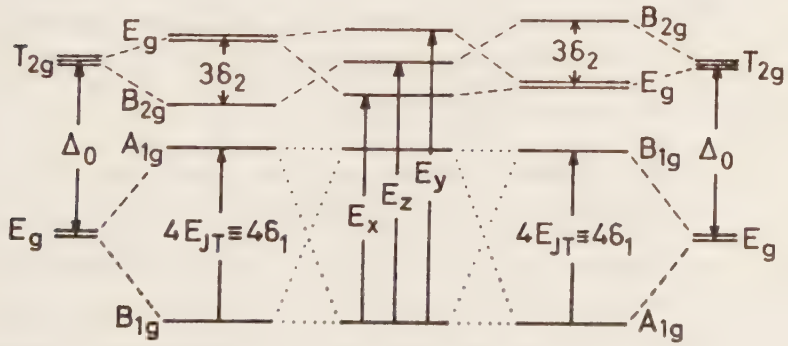
$3d^8$: Ni^{2+}

$3d^9$: Cu^{2+}

1. Der Jahn-Teller-Effekt des Cr^{2+}- und Cu^{2+}- Ions in oktaedrischer Fluorkoordination.

Der $^{(5)2}E_g$-Grundzustand des $Cr^{2+}(Cu^{2+})$- Ions in oktaedrischer Koordination ($t_{2g}^3 e_g^1$ bzw. $t_{2g}^6 e_g^3$) ist stark Jahn-Teller-instabil. Der oktaedrische $^{(5)2}E_g$-Term spaltet im Falle einer tetragonalen Verzerrung der Koordinationspolyeder in einen $^{5(2)}A_{1g}$- und $^{5(2)}B_{1g}$- Term auf (σ-Effekt). In nahezu allen bekannten Beispielen stöchiometrischer Cr^{2+}- bzw. Cu^{2+}- Verbindungen entspricht die tetragonale Komponente einer Weitung entlang einer vierzähligen Oktaederachse [68]. Die Aufspaltung des angeregten oktaedrischen $^{5(2)}T_{2g}$- Terms ($t_{2g}^2 e_g^2$ bzw. $t_{2g}^5 e_g^4$) ist wesentlich geringer und liefert unter dem Einfluß einer tetragonalen Komponente einen $^{5(2)}E_g$- und $^{5(2)}B_{2g}$-Term (π-Effekt).

Abb.34 veranschaulicht die Beschreibung der energetischen Verhältnisse: [69]



Symmetrie: O_h D_{4h} (Weitung in z) D_{2h} D_{4h} (Stauchung in z)

Abb.34: Termschema für das d^4- bzw. d^9- Ion im oktaedrischen Ligandenfeld und mit tetragonaler u.o'rhombischer Komponente.

Die Präsenz tetragonal gestauchter $U^{II}F_6$- Polyeder bewirkt eine Umkehrung der energetischen Termlagen. Schließlich führt der Einfluß einer niedersymmetrischen Komponente (orthorhombische Verzerrung) zur Aufspaltung des angeregten $^{5(2)}E_g$-Terms.

4.1.1. <u>$CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen</u>

Die bei allen $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen bestehende <u>Weitung</u> der CuF_6- Oktaeder in ihren trigonalen Phasen (Kap.5.5), führt zur Bandenzuordnung der D_{4h}-Symmetrie (Weitung in z):

$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$$

$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$$

$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g.$$

Es ergab sich, daß die beste Auflösung der Dreibandenstruktur der Spektren bei 77K am DMR-21 bei entsprechender Verstärkung erzielt wurde. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die Ligandenfeldspektren der erhaltenen Fluoride, Tab.23 gibt eine Übersicht über die aus den Bandenlagen errechneten Ligandenfeldparameter.

Der Ligandenfeldparameter Δ des $CuSnF_6$ mit d^{1o}- konfiguriertem Kation liegt verglichen mit den Δ-Werten der Verbindungen mit d^o- (Ti^{4+}; Hf^{4+}; Zr^{4+})- konfigurierten Ionen um 25o-45ocm^{-1} höher. Über die starke Abschwächung dieses Effektes bei den Fluoriden im Vergleich mit oxidischen Verbindungen soll in Kap.4.7 im Zusammenhang mit allen ligandenfeldspektroskopischen Daten der $U^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen diskutiert werden.

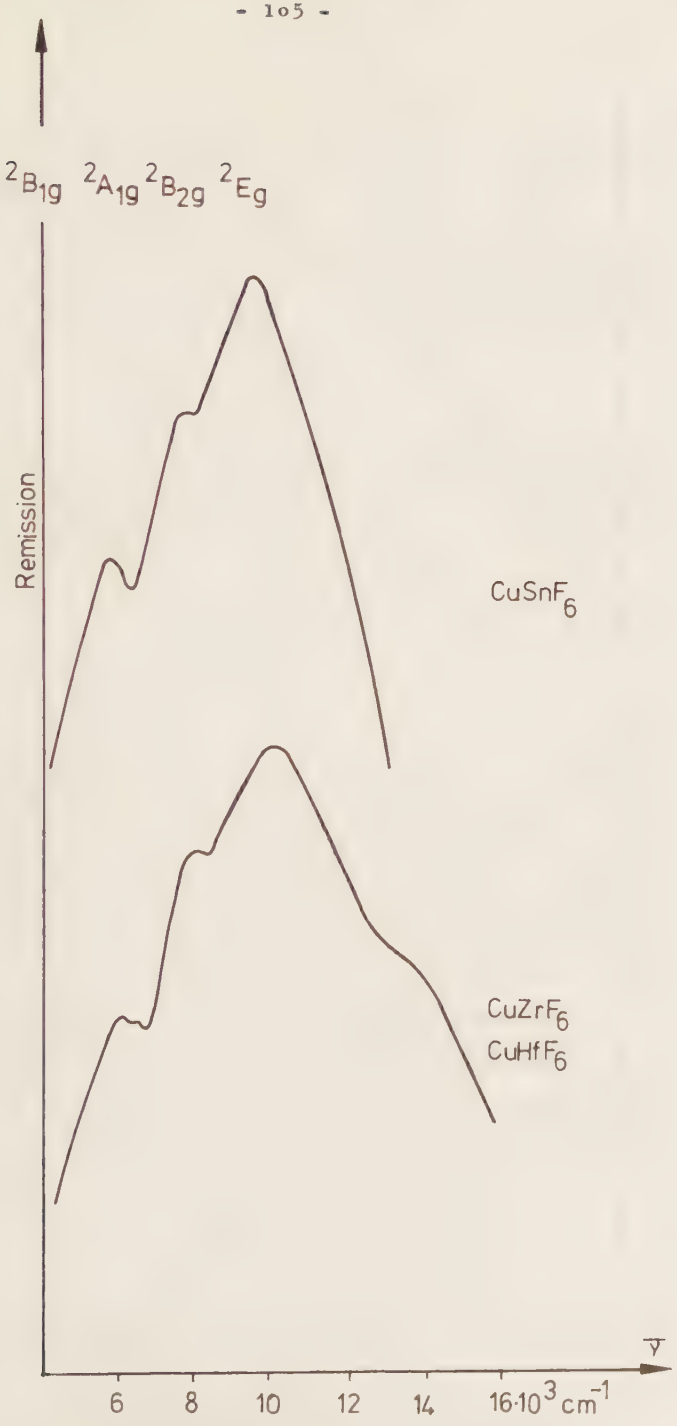


Abb. 35: LF-Spektren bei 77K am DMR-21

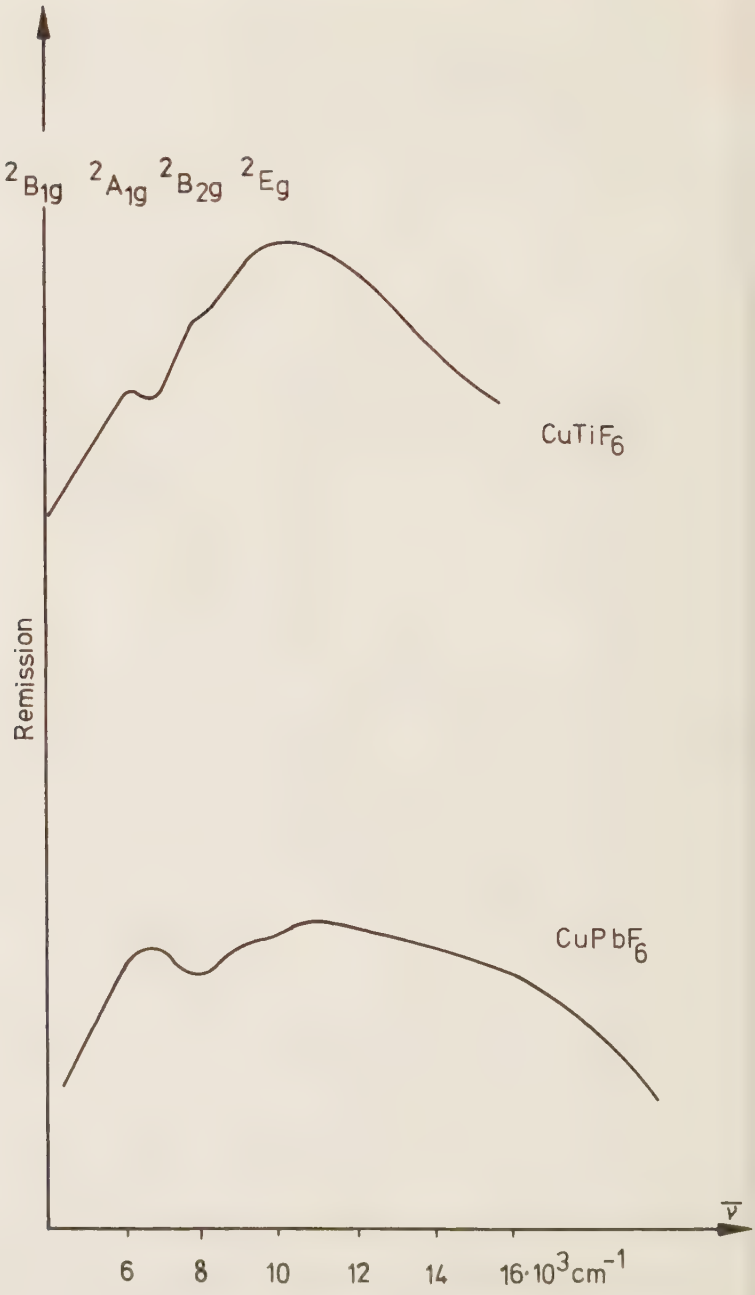


Abb.36: LF-Spektren bei 77K am DMR-21

Übergang	$CuTiF_6$	$CuSnF_6$	$CuHfF_6$	$CuZrF_6$	$CuPbF_6$
$^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	58oo	57oo	6ooo	6ooo	59oo
$^2B_{2g}$	(8ooo)	76oo	79oo	79oo	≈(8ooo)
^2E_g	99oo	94oo	98oo	98oo	≈(95oo)
δ_1/cm^{-1}	145o	145o	15oo	15oo	15oo
δ_2/cm^{-1}	65o	6oo	65o	65o	≈5oo
δ_1/δ_2	$2,2_3$	$2,4_2$	$2,5_o$	$2,5_o$	≈3
Δ/cm^{-1}	635o	59oo	615o	615o	≈ 6ooo
Struktur	VF_3	$LiSbF_6$	γ-$CuZrF_6$	γ-$CuZrF_6$	$LiSbF_6$
<Cu-F-Me^{IV} (R.T.)	154°	143,5°	≈162°	165°	≈142°

Tab.23: Ligandenfeldparameter der $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen bei 77K.

Die Abstandsdifferenzen der kurzen zu den langen Oktaederachsen wurden beim $CuZrF_6$ in der Neutronenbeugungsuntersuchung der γ-Modifikation mit o,16Å-o,22Å als relativ klein abgeschätzt (Abb.75). Sie sollten bei den anderen $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen von gleicher Größenordnung sein (s.Aufspaltung des ^2E_g-Grundzustand mit 58oo-6oooocm^{-1}). Verbindungen mit merklich größeren Abstandsdifferenzen,wie K_2CuF_4 [7o](o,3oÅ) und Ba_2CuF_6(o,45Å) [71;71a],zeigen in ihren Ligandenfeldspektren in Übereinstimmung damit merklich größere Aufspaltungen ihrer ^2E_g-Grundzustände:

K_2CuF_4 : 82oocm^{-1} [68]

Ba_2CuF_6 :≈1oooocm^{-1} [68].

4.1.2. Die $Cu_xZn_{1-x}ZrF_6$- Mischkristallreihe

$CuZrF_6$ liegt bei Temperaturen, in denen die Dreibandenstruktur im Ligandenfeldspektrum gut aufgelöst ist, stets in der triklinen γ-Phase vor. Eventuelle Bandenverschiebungen beim Übergang in die trigonale 353K ≤ T ≤ 383K bzw. kubische Phase T ≥ 383K können daher nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt werden.

Bei der Mischkristallreihe $Cu_xZn_{1-x}ZrF_6$ erfolgte mit abnehmendem Cu^{2+}-Gehalt eine merkliche Verschiebung des $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$- Übergangs zu kleineren Wellenzahlen (Tab.24, Abb.37).

x	a/Å	c/Å	c/a.$6^{1/2}$	V/Å^3	<U^{II}-F-Me^{IV}	$^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$
o,25	$5,53_7$	$13,92_5$	$1,o2_7$	493	164,5°	$915ocm^{-1}$
o,5o	$5,5o_4$	$13,93_2$	$1,o3_3$	487	162°	$94oocm^{-1}$
o,75	$5,48_3$	$13,9o_4$	$1,o3_6$	483	16o,5°	$96oocm^{-1}$

Tab.24: Gitterparameter und Übergang $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ für $Cu_xZn_{1-x}ZrF_6$

Ob diese Verschiebung der Bandenlage einer abnehmenden tetragonalen Komponente entspricht oder die Konsequenz einer sich verkleinernden orthorhombischen Komponente mit fallendem x ist, kann nicht entschieden werden, da die Bestimmung der Übergänge von $^2B_{1g}$ nach $^2A_{1g}$ bzw. $^2B_{2g}$ durch die sich verschlechternde Qualität der Ligandenfeldspektren mit abnehmendem Cu^{2+}- Gehalt nicht möglich ist.

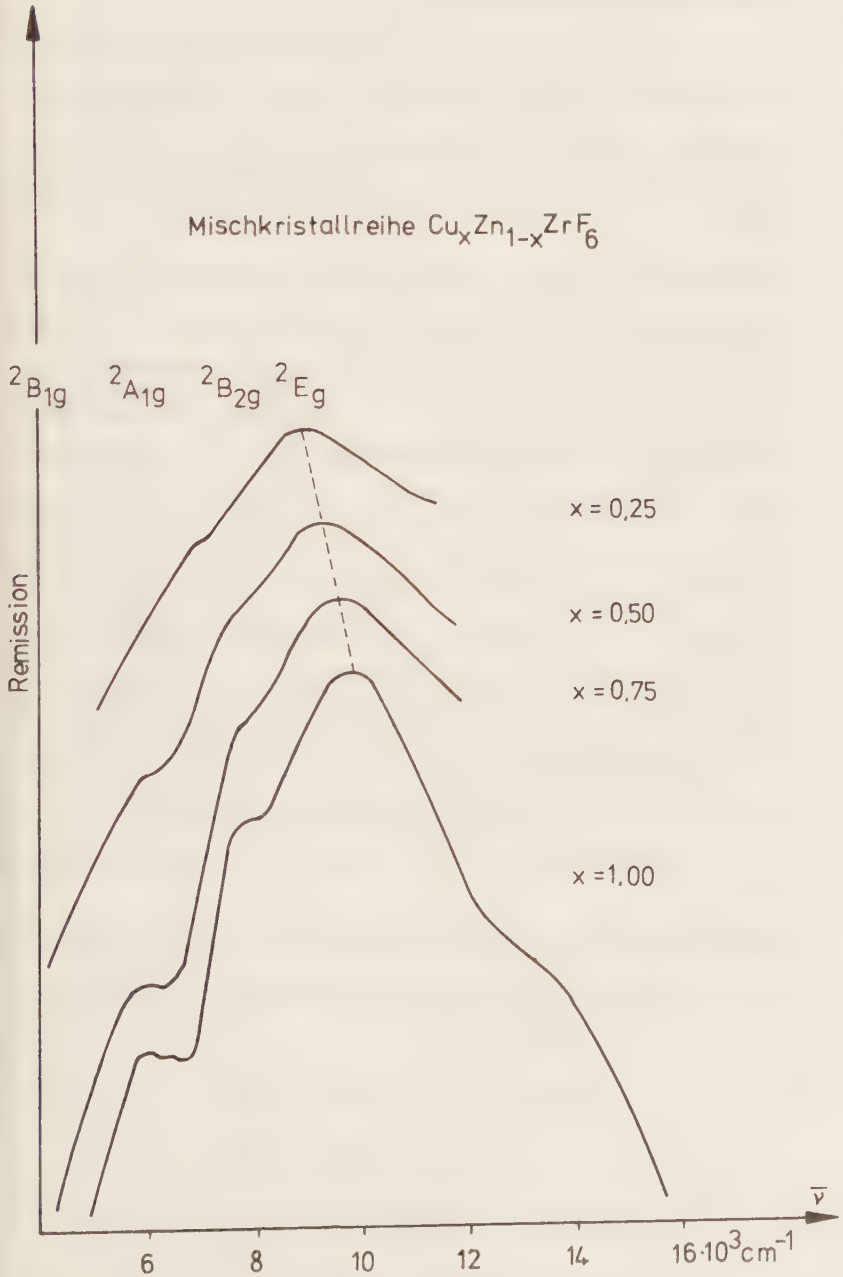


Abb.37: LF - Spektren bei 77K am DMR-21

4.1.3. $CrHf(Zr)F_6$- Verbindungen

Für die Interpretation dieser Spektren kann ebenfalls das Termschema der Abb.34 angewandt werden, wenn man berücksichtigt, daß bei d^4- konfigurierten Ionen anstelle von Dublett-Dublett, Quintett-Quintett-Übergänge beobachtet werden.

Abb.38 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Remissionsspektren des $CrZrF_6$ und $CrHfF_6$ im Vergleich mit der sauerstoffdotierten $Cr^{II}_{o,9}Cr^{III}_{o,1}ZrF_{5,9}O_{o,1}$- Verbindung. Dieser Vergleich ist insofern wichtig, als er experimentell belegt, daß die stöchiometrischen Cr^{2+}- Verbindungen einen Cr^{3+}- Gehalt $\leq$ 5Mol% ($CrHfF_6$), der beim $CrZrF_6$ eher noch geringer ist, enthalten.(Vergleich der Bandenintensität der ersten Quartett-Bande des Cr^{3+}- Ions bei ca. 17ooocm^{-1}). Die Reduktion der kubischen Gitterkonstante (Kap.3.3.2) beispielsweise des $CrZrF_6$ auf $8,14_4$Å gegenüber dem nach den Ionenradiensummen erwarteten Wert von 8,18Å kann also nicht die Folge der geringen Cr^{3+}- Mengen sein, wie sich anhand einer einfachen Rechnung leicht überprüfen läßt.($r_{Cr^{3+}}$: $o,61_5$Å; $r_{Cr^{2+}}$: o,82Å; Koordinationszahl 6).

Eine bessere Auflösung der Dreibandenstruktur konnte erst bei 4,2K am PMQII erreicht werden (Abb.39). Die Übergänge des $CrZr(Hf)F_6$ liegen bei:

$$^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g} : \quad 68oo\ cm^{-1}$$

$$^5B_{2g} : \quad (1oooo)cm^{-1}$$

$$^5E_g : \quad 117oo\ cm^{-1}$$

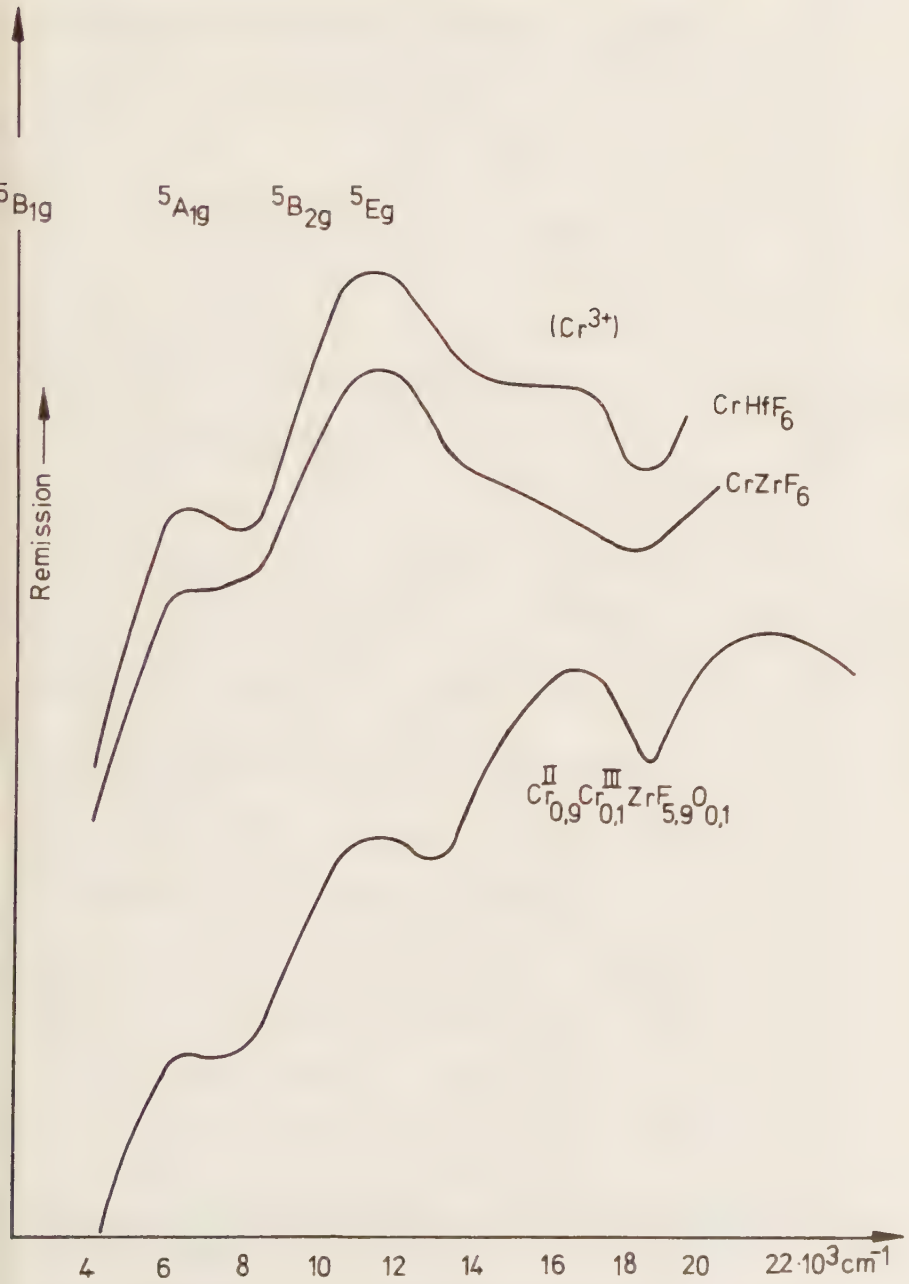


Abb.38: LF-Spektren bei R.T. am DMR-21

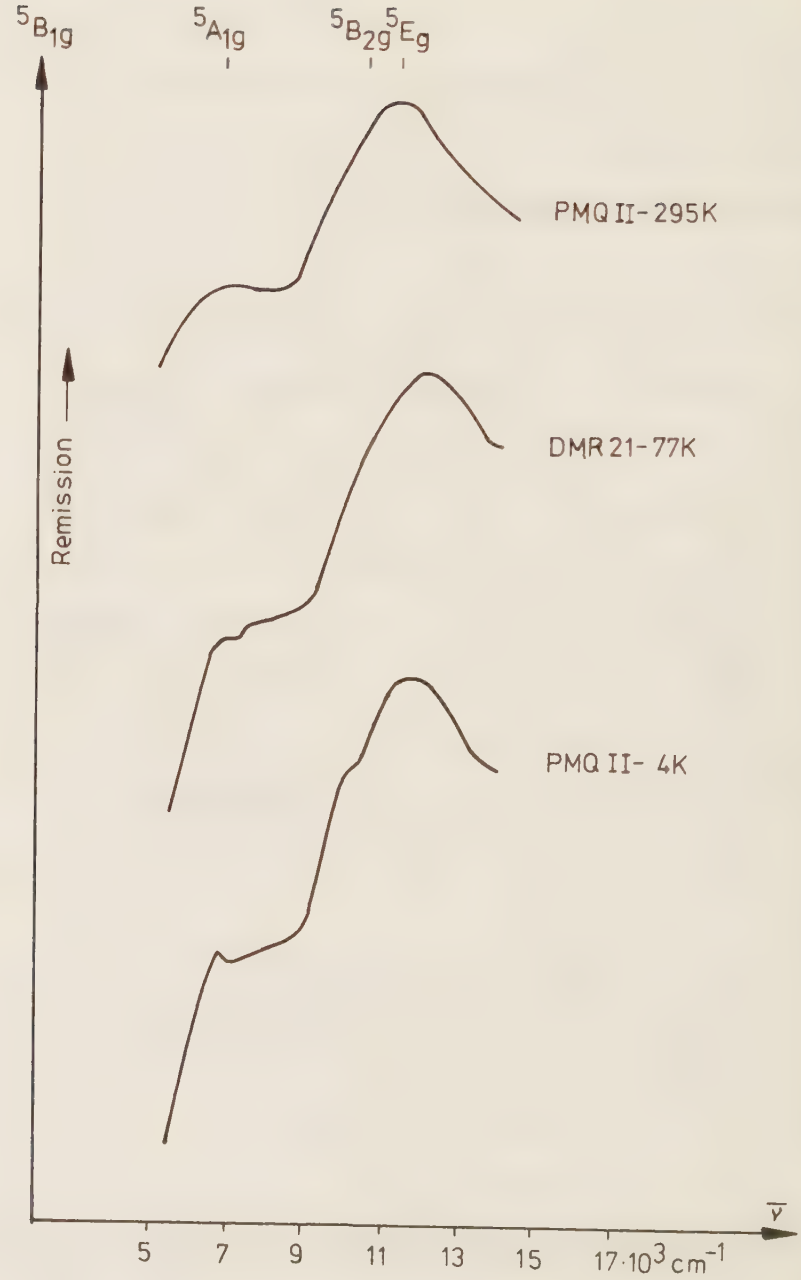


Abb. 39: LF - Spektren vom $CrZrF_6$

Setzt man in Analogie zum Cu^{2+}- Ion tetragonal geweitete Cr^{2+}- Oktaeder voraus, so folgt nach dem Termschema in Abb.34 für die Ligandenfeldparameter:

$$\Delta = 7750cm^{-1}$$

$$\delta_1 = 1700cm^{-1};\ \delta_2 = 575cm^{-1};$$

$$\delta_1/\delta_2 = 2,96.$$

Die Aufspaltung der ^5E_g-Grundzustände der Cr^{2+}- Fluoride des Zirkons und Hafniums ist mit $6800cm^{-1}$ im Vergleich mit den Cu^{2+}- Verbindungen ebenfalls relativ klein. Mit einem oktaedrischen Cr^{2+}- Radius von o,82Å läßt sich über die kristallographischen Gitterparameter eine Abstandsdifferenz der langen zu den kurzen Cr-F-Achsen von ≈o,24Å abschätzen. Wie im Falle des Cu^{2+} ist die Differenz ebenfalls wesentlich kleiner als z.B. beim CrF_2 (o,44Å) [72], dessen ^5E_g-Grundzustands-Aufspaltung ca. $9000cm^{-1}$ beträgt.

Die Ligandenfeldspektren des $CrSnF_6$ bzw. $CrPbF_6$ wurden in Abb.4o dargestellt. Da ausschließlich Cr^{3+}- Banden beobachtet werden, muß eine Redoxreaktion angenommen werden. So belegt im Fall des $CrSnF_6$ die kubische Gitterkonstante von a = 7,3$_o$Å, die recht gut mit der aus den gemittelten Sn^{2+}- und Sn^{4+}- Ionenradien berechneten von 7,32Å übereinstimmt, die Stöchiometrie $Cr^{III}Sn^{II}_{o,5}Sn^{IV}_{o,5}F_6$. Beim $CrPbF_6$ ist anhand der ebenfalls nur beobachteten Cr^{3+}- Banden ein ähnlicher Vorgang anzunehmen, doch konnte aus dem Röntgendiffraktogramm weder die Gitterkonstante noch der Strukturtyp annähernd bestimmt werden. Die Zuordnung der spinerlaubten Quartett-Quartett-Übergänge der d^3-Ionen wurde in Abb.4o angegeben.

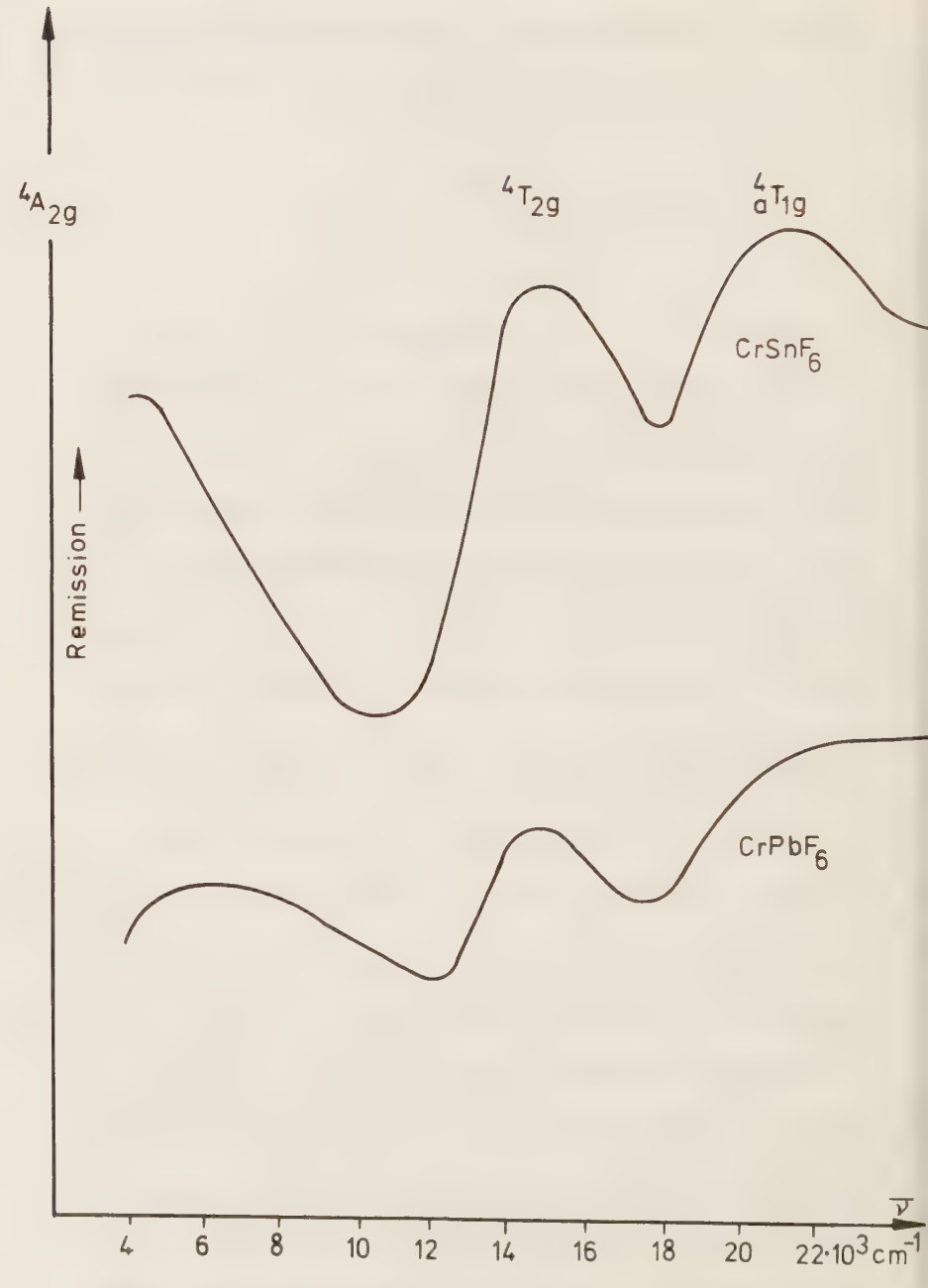


Abb.40: L F-Spektren bei R.T. am DMR 21

.2. $FeMe^{IV}F_6$- Verbindungen

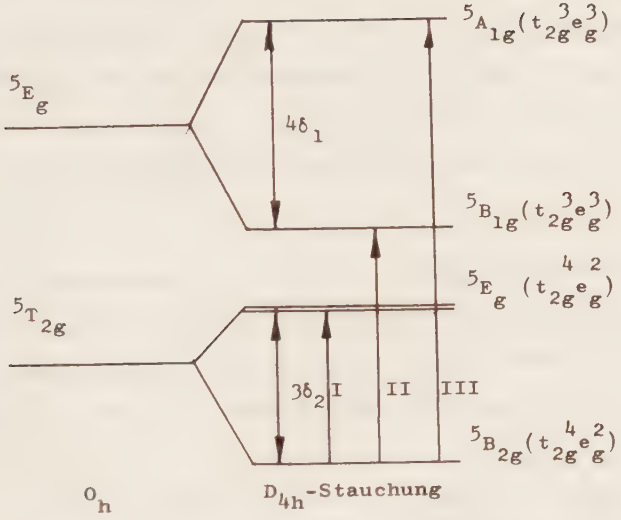


Abb.41: Termschema des Fe^{2+}- Ions unter dem Einfluß einer tetragonalen Symmetriekomponente.

Fe^{2+}- Ionen sind d^6-konfiguriert und besitzen im high-spin-Grundzustand eine $t_{2g}^4e_g^2$- Elektronenverteilung. Der $^5T_{2g}$-Grundzustand ist Jahn-Teller-instabil und spaltet unter dem Einfluß einer tetragonalen Symmetriekomponente in einen ^5E_g und $^5B_{2g}$- Term auf. Da nach dem Theorem von Jahn und Teller [73] nur ein nichtentarteter Term Grundterm sein kann, liegt der $^5B_{2g}$- Term energetisch am tiefsten, einer Stauchung der Symmetrie D_{4h} der FeF_6- Oktaeder entsprechend. Da die $FeMe^{IV}F_6$-Verbindungen trigonal bzw.kubisch kristallisieren und röntgenographisch keine tetragonalen Symmetriekomponenten gefunden werden konnten, resultiert die in den Ligandenfeldspektren vorliegende merkliche Aufspaltung des angeregten $^5E_g(t_{2g}^3e_g^3)$- Terms entwe-

der aus der Präsenz einer dynamischen Jahn-Teller-Verzerrung (Kap.6) oder aus einer statistischen Anordnung statisch verzerrter FeF_6- Polyeder im Gitter. In den Abb. 41 und 42 wurden die Ligandenfeldspektren der $FeMe^{IV}F_6$-Verbindungen dargestellt.

Die Ligandenfeldstärke kann näherungsweise durch

$$\Delta \approx III - 2\delta_1$$

beschrieben werden, da die durch π-Bindungseffekte hervorgerufene Aufspaltung des $^5T_{2g}$- Terms ($3\delta_2$) aus den Remissionsspektren nicht entnommen werden kann. In Tab. 25 sind die ermittelten Ligandenfeldparameter aufgeführt.

Übergang	$FeSnF_6$ 293K	$FeTiF_6$ 293K	$FeZrF_6$ 293K	$FeZrF_6$ 4K	$FeHfF_6$ 293K
$II(^5B_{1g})/cm^{-1}$	6400	6600	7000	7500	7200
$III(^5A_{1g})/cm^{-1}$	8000	8800	8800	8800	8700
δ_1/cm^{-1}	400	550	450	325	375
Δ/cm^{-1}	7000	7500	7700	7900	7750 x)
Struktur	$LiSbF_6$	VF_3	geordn. ReO_3	$LiSbF_6$	geordn. ReO_3
$<Fe\text{-}F\text{-}Me^{IV}$	146,5°	152°	180°	--	180°

Tab.25: Ligandenfeld- und Strukturparameter der $FeMe^{IV}F_6$-Reihe.

Bei den $FeMe^{IV}F_6$- Verbindungen scheint ein etwas stärker ausgeprägter Effekt beim Übergang $d^{10}(Sn^{4+}) \rightarrow d^0(Ti^{4+}; Hf^{4+}; Zr^{4+})$, die π-Bindungseffekte betreffend, vorzuliegen (Kap.4.7).

x) Bei der Berechnung von Δ wurde die Aufspaltung des $^5T_{2g}$- Terms - mit $3\delta_2 \approx 300 cm^{-1}$ abgeschätzt - berücksichtigt.

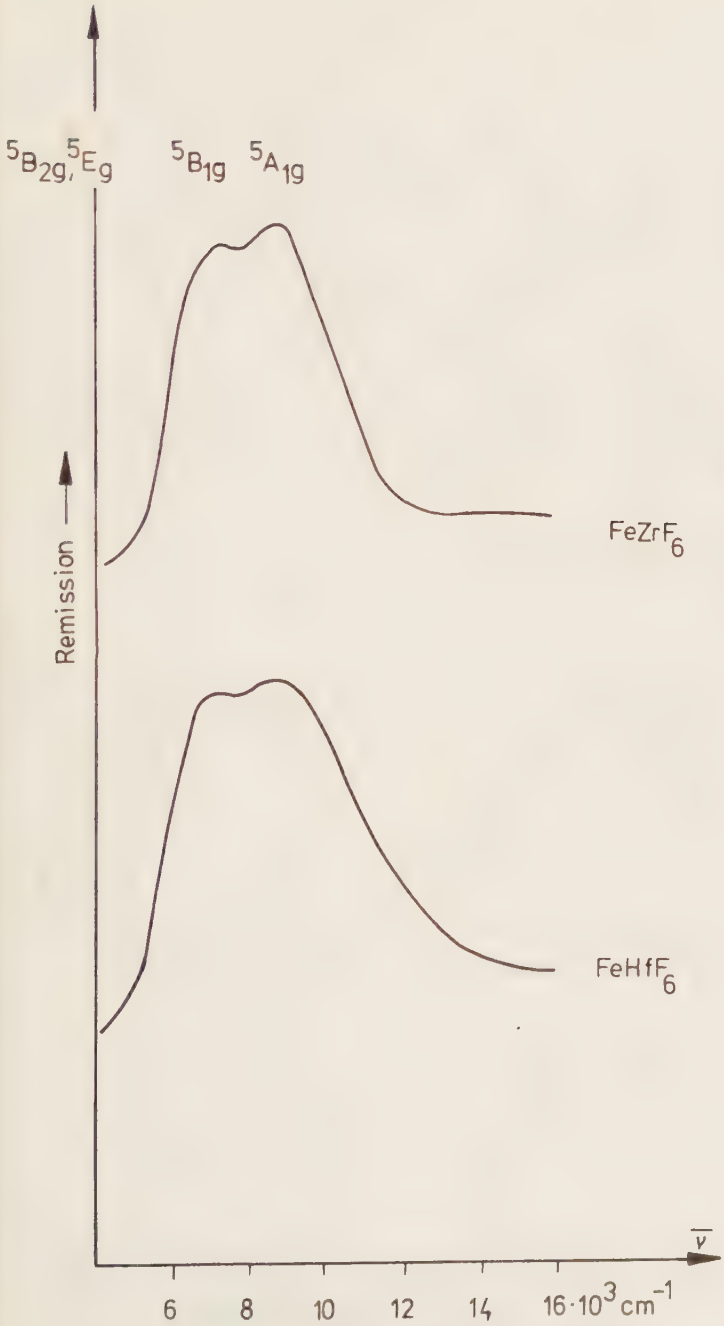


Abb.41: LF-Spektren bei R.T. am DMR 21

Abb.42: LF-Spektren bei R.T. am DMR 21

4.3. $NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen

Die Ligandenfeldspektren der $NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen (Abb. 44 u. 45) weisen drei intensitätsstarke Triplett-Triplett- und zwei spinverbotene Triplett-Singulett-Übergänge mit geringer Intensität auf.

In Abb.43 wurde das Termschema des Ni^{2+}- Ions in O_h-Symmetrie dargestellt [74]. Die trigonale Weitung (Kap.5.3-EPR-Spektroskopie) der NiF_6- Oktaeder ist so gering, daß sie zu keiner sichtbaren Aufspaltung der Ligandenfeldbanden führt.

O_h		Termenergien (C/B = 4,2)
———	$^1b\,^1A_{1g}$	1,56Δ + 5o,25B
———	$^1b\,^1T_{2g}$	18,8Δ + 11,15B + 2C
———	$^1b\,^1E_g$	1,9Δ + 1o,45B + 2C
———	$^1T_{1g}$	Δ + 12,oB + 2C
———	$^1a\,^1A_{1g}$	o,45Δ + 21,55B
———	$^3b\,^3T_{1g}$	1,42Δ + 14,15B
———	$^1a\,^1T_{2g}$	1,12Δ + 5,85B + 2C
———	$^1a\,^1E_g$	o,1Δ + 6,55B + 2C
———	$^3a\,^3T_{1g}$	1,58Δ + o,85B
———	$^3T_{2g}$	Δ
———	$^3A_{2g}$	0

Abb.43: Termschema für das d^8- Ion in O_h-Symmetrie ohne Berücksichtigung der LS-Kopplung.

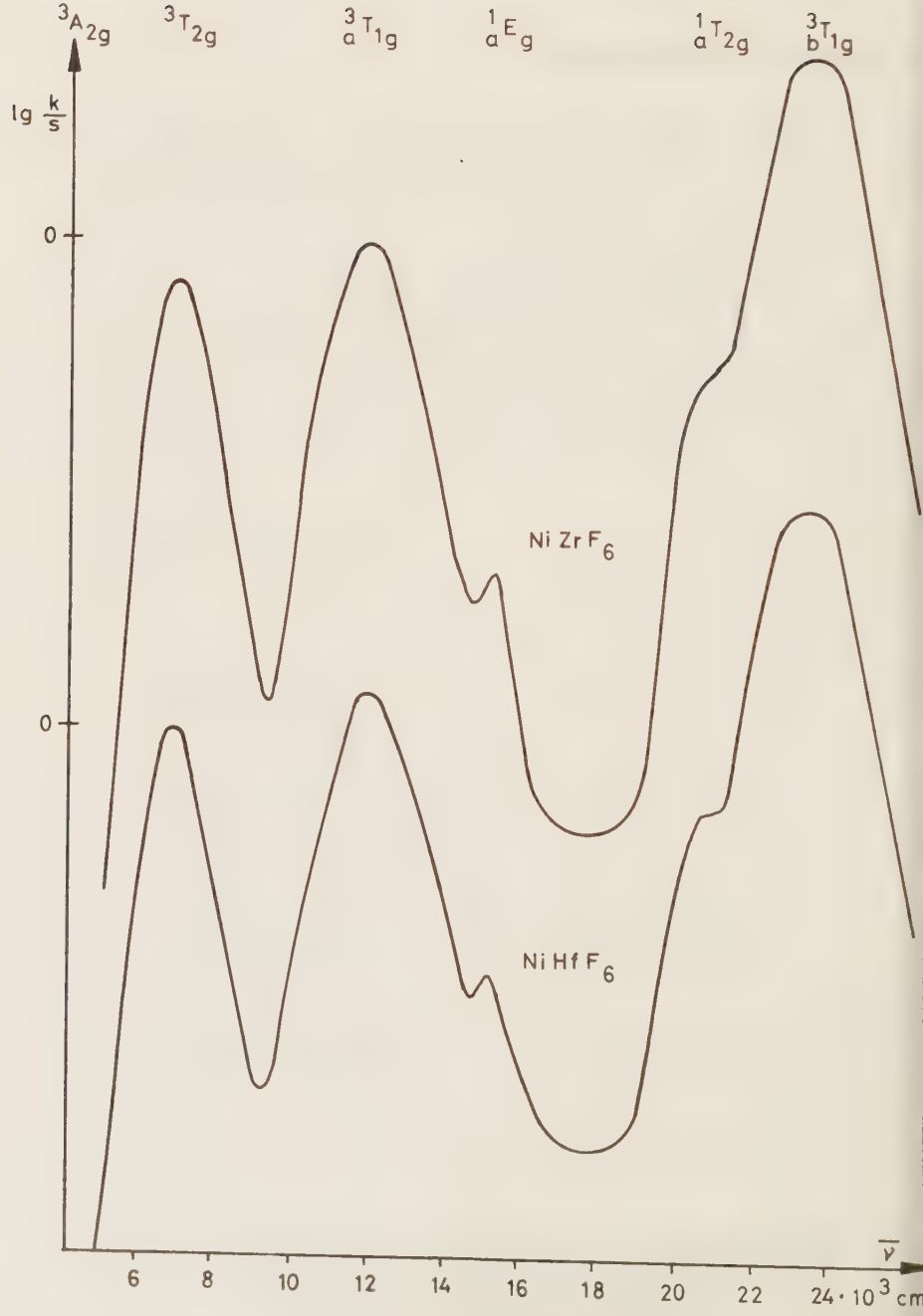


Abb. 44: LF-Spektren bei R.T. am PMQ II

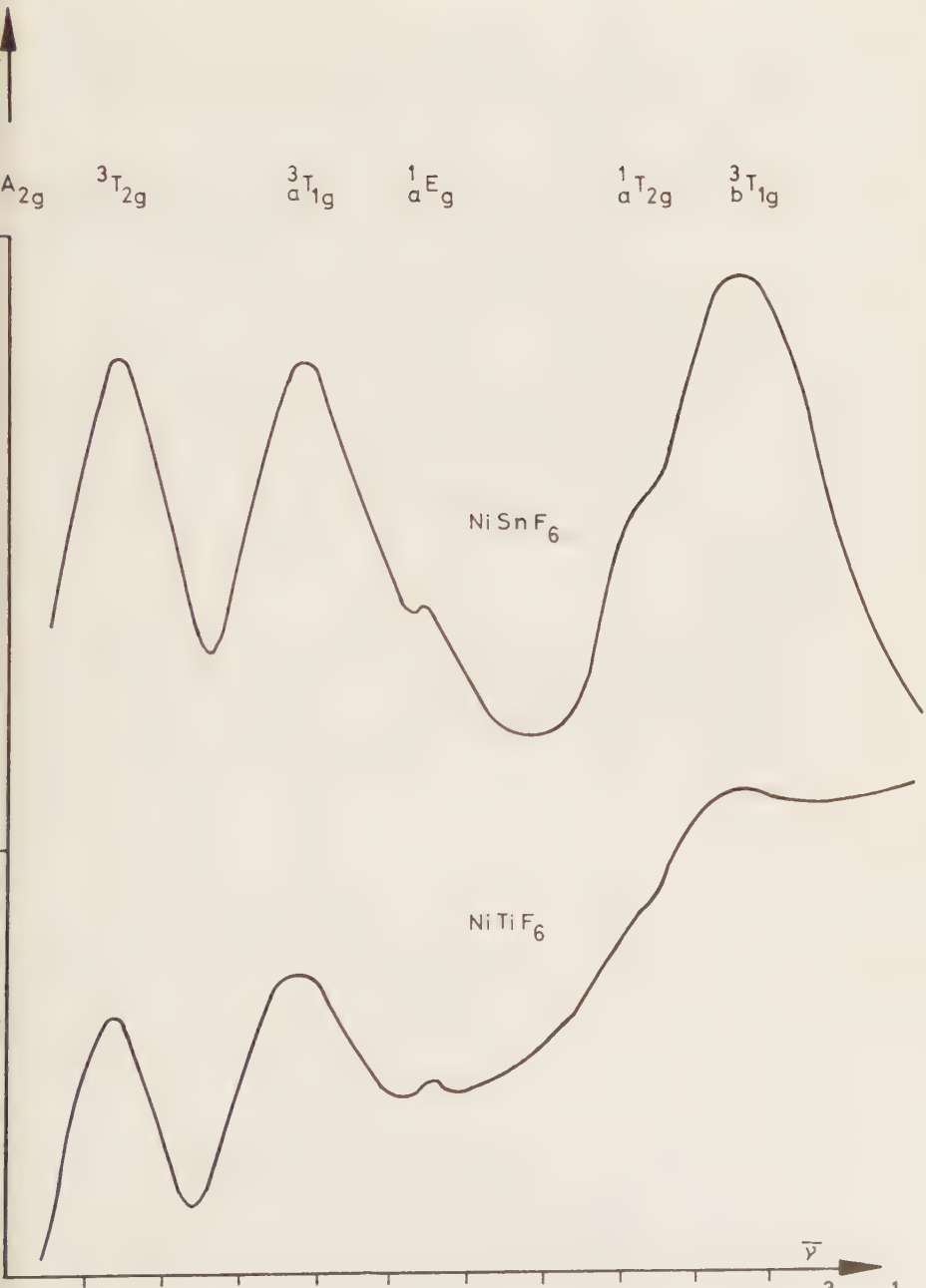


Abb. 45: LF-Spektren bei R.T. am PMQ II

Die Bandenzuordnung der Triplett-Triplett- bzw. Triplett-Singulett-Übergänge wurde in die Abbildungen 44 und 45 aufgenommen.

Die experimentellen Bandenlagen der $NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen ließen sich mit den angegebenen Δ- und B-Parametern über die Termenergien der Abb.43 innerhalb weniger hundert cm^{-1} reproduzieren (Tab.26).

Der beim Fe^{2+} beobachtete Anstieg des Ligandenfeldparameters Δ beim Übergang Sn^{4+}-(d^{10}) zum Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}(d^0) wird hier nicht beobachtet. Zu beachten ist hierbei allerdings, daß beim Ni^{2+}- im Gegensatz zum Fe^{2+}- der Strukturtyp innerhalb der $NiMe^{IV}F_6$- Reihe bei Raumtemperatur nicht gewechselt wird.

Die experimentellen Ligandenfeldparameter Δ der Ni^{2+}- Verbindungen sind im Vergleich zum Ni^{2+}- Ion in fluoridischen Perowskiten wie $KNiF_3$ nur um ca.5% erniedrigt ($KNiF_3$: $\Delta = 7100 cm^{-1}$ [75]).

Bandenzuordnung	$NiTiF_6$ (293K) exp.	berechnet	$NiHfF_6$ (293K) exp.	berechnet	$NiZrF_6$ (293K) exp.	berechnet	$NiSnF_6$ (293K) exp.	berechnet
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	69oo	69oo	69oo	69oo	695o	69oo	7ooo	7ooo
$^3T_{1g}(a)$	116oo	117oo	12ooo	1175o	12ooo	1175o	118oo	1185o
$^1E_g(a)$	151oo	15o5o	153oo	1535o	153oo	1535o	149oo	1475o
$^1T_{2g}(a)$	(2o5oo)	214oo	(2o9oo)	217oo	(2o9oo)	217oo	(2o5oo)	2125o
$^3T_{1g}(b)$	2325o	2335o	2366o	2365o	2366o	2365o	2315o	2315o
Aufnahmegerät	PMQII		PMQII		PMQII		PMQII	
Δ/cm^{-1}	69oo		69oo		69oo		7ooo	
B/cm^{-1}	96o		98o		98o		94o	
$\beta=B/Bo$	o,89		o,91		o,91		o,87	
$<Ni\text{-}F\text{-}Me^{IV}$ (293K)	$149,_5^\circ$		$158,_5^\circ$		$161,_5^\circ$		145°	
Strukturtyp	VF_3		$LiSbF_6$		$LiSbF_6$		$LiSbF_6$	

Tab.26: Ligandenfeld- und Strukturparameter der $NiMe^{IV}F_6$- Reihe

4.4. $CoMe^{IV}F_6$- Verbindungen.

Die Spektren der Co^{2+}- Verbindungen zeigen drei intensitätsstarke Quartett-Quartett-Übergänge, sowie einen spinverbotenen Quartett-Dublett-Übergang geringerer Intensität. (Abb.47 u.48). Das Termschema des d^7- Ions in oktaedrischer Koordination (O_h-Symmetrie) wurde in Abb.46 dargestellt [76].

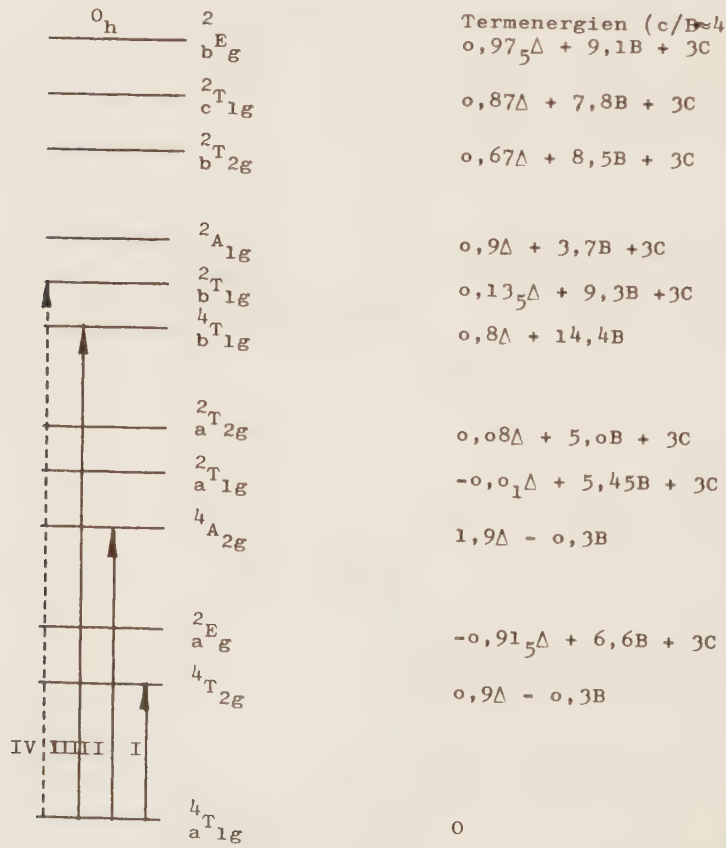


Abb.46: Termschema für das d^7- Ion in O_h-Symmetrie ohne Berücksichtigung der LS-Kopplung.

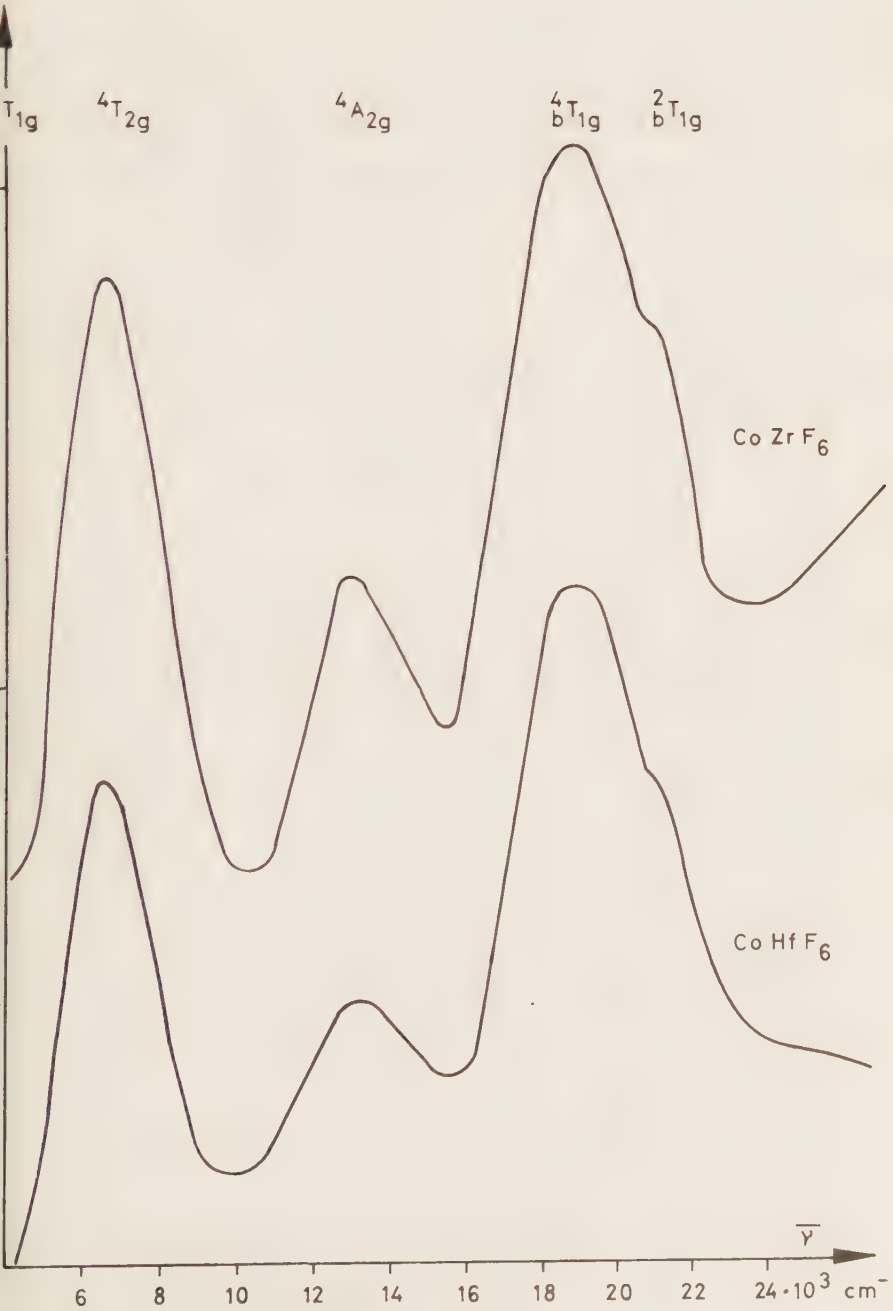


Abb. 47: LF-Spektren bei R.T. am PMQ II

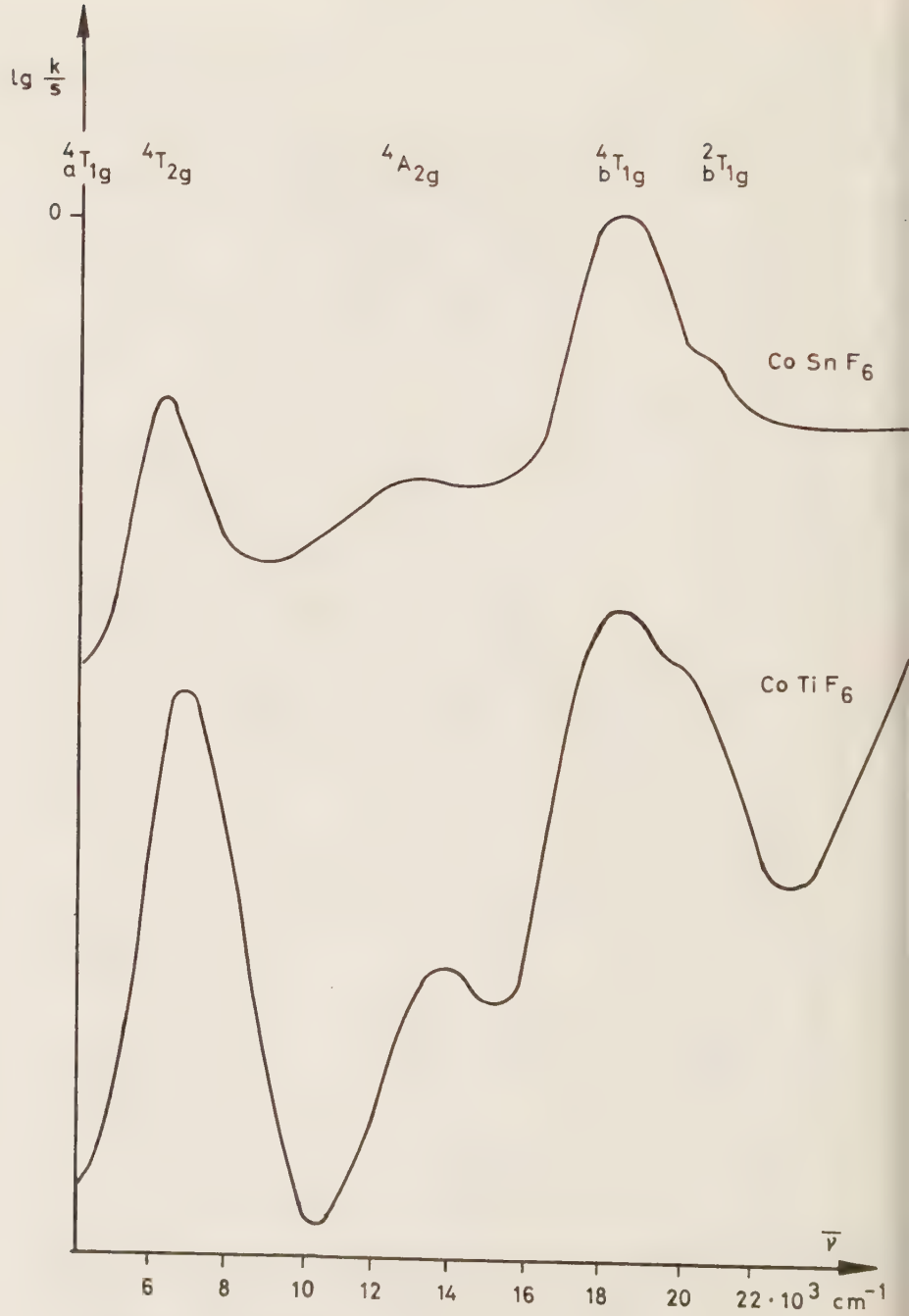


Abb. 48: LF-Spektren bei R.T. am PMQ II

Die vier eingezeichneten Übergänge stellen die drei spinerlaubten (I, II, III) und den spinverbotenen Übergang maximaler Intensität (IV) dar. Der Ligandenfeldparameter Δ wurde aus den ersten beiden spinerlaubten Banden,

$$^4a^T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$$
$$\rightarrow {}^4A_{2g}$$

in deren Termenergien der Racah-Parameter B nur wenig eingeht, berechnet. B konnte anschließend aus dem Übergang

$$^4a^T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$$
$$\rightarrow {}^4b^T_{1g}$$

bestimmt werden. Dabei wurde die LS-Kopplungsaufspaltung des Grundzustands (im Termschema Abb.46 nicht eingezeichnet) - Absenkung um $3,5\lambda$ ($\lambda \approx 150cm^{-1}$; $\lambda_o = 180cm^{-1}$)-berücksichtigt.

Die experimentellen Bandenlagen der Co^{2+}- Verbindungen ließen sich wie im Fall der analogen Ni^{2+}- Verbindungen mit einem $C/B \approx 4,5$-Verhältnis innerhalb weniger hundert cm^{-1} reproduzieren (Tab.27).

Die nur schwachen Änderungen der spektroskopischen Parameter gaben Veranlassung die $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe zu untersuchen.

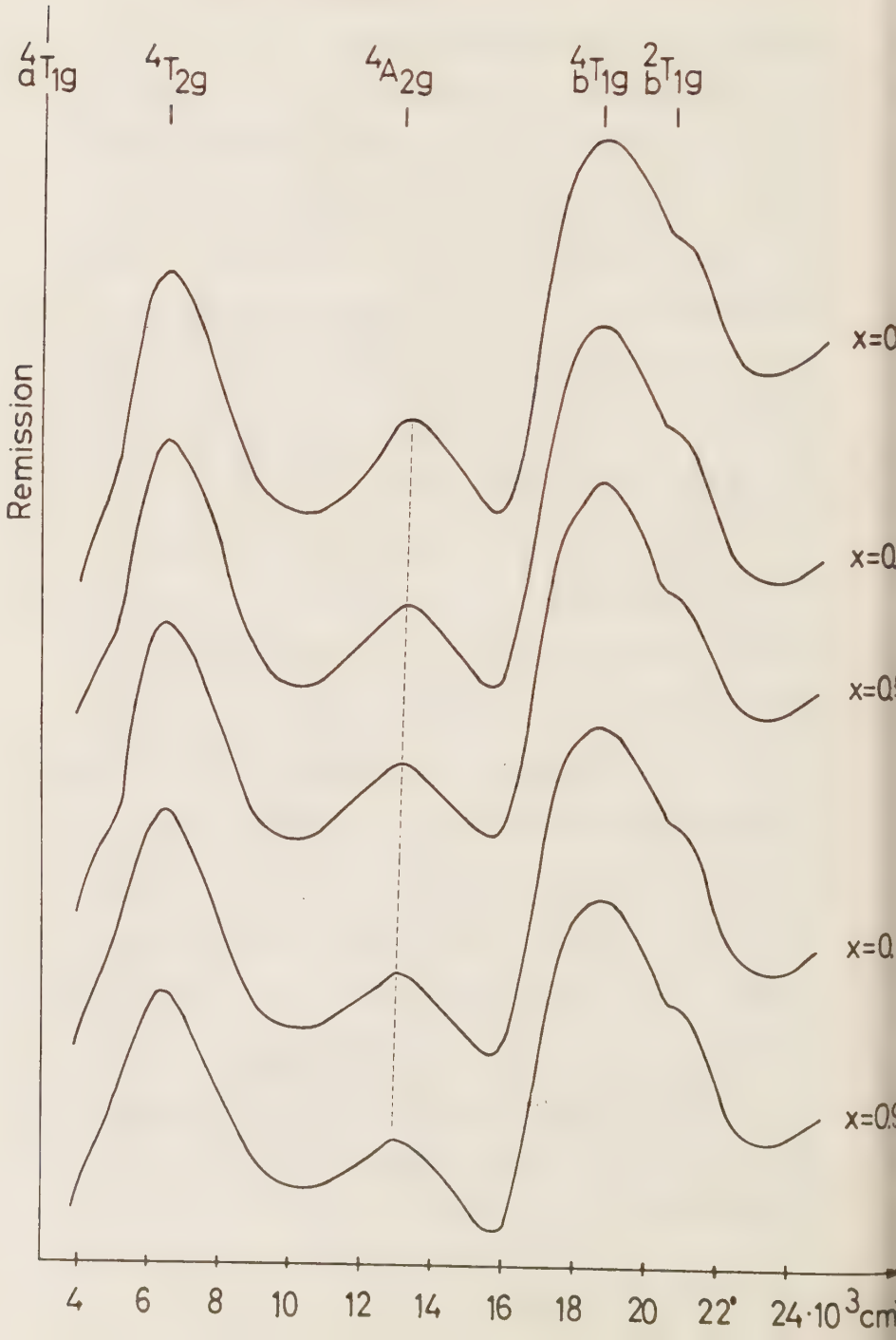
Bandenzuordnung	$CoTiF_6$ (293K) exp.	ber.	$CoHfF_6$ (293K) exp.	ber.	$CoZrF_6$ (293K) exp.	ber.	$CoZrF_6$ (77K) exp.	ber.	$CoSnF_6$ (293K) exp.	ber.
$^4{}_aT_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	67oo	655o	67oo	645o	67oo	665o	68oo	68oo	64oo	635o
$^4A_{2g}$	135oo	1355o	135oo	1335o	137oo	1375o	14ooo	14ooo	132oo	1315o
$^4{}_bT_{1g}$	188oo	188oo	189oo	187oo	189oo	1885o	1915o	19o5o	188oo	188oo
$^2{}_bT_{1g}$	(21ooo)	215oo	(213oo)	215oo	(213oo)	215oo	2155o	2165o	(215oo)	214oo
Aufnahmegerät	PMQII		PMQII		PMQII		DMR-21		PMQII	
Δ/cm^{-1}	7ooo		7ooo		71oo		72oo		68oo	
B/cm^{-1}	88o		88o		88o		88o		89o	
$\beta=B/B_o$	o,91		o,91		o,91		o,91		o,92	
$<Co\text{-}F\text{-}Me^{IV}$ (293K)	$151,_o^\circ$		$16o,_5^\circ$		$18o,_o^\circ$		$159,_o^\circ$		$146,_o^\circ$	
Strukturtyp	VF_3		$LiSbF_6$		geord. ReO_3		$LiSbF_6$		$LiSbF_6$	

Tab.27: Ligandenfeld- und Strukturparameter der $CoMe^{IV}F_6$- Reihe

3.1. Die $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe.

Beim Vergleich der Ligandenfeldspektren fällt allgemein auf, daß diese innerhalb einer Verbindungsklasse Banden mit unterschiedlicher Strukturierung aufweisen. Dieser, durch die unterschiedlichen Korngrößen der einzelnen Präparate bedingte Effekt, resultiert aus den speziellen Darstellungsbedingungen der jeweiligen Verbindungen (Kap.2.1). So zeigt sich, daß besonders bei Präparaten, die bei hohen Temperaturen über lange Zeiträume gesintert wurden (hochkristalline Produkte), die Farbkraft und damit die Strukturierung der Banden stark zunahm. Banden unterschiedlicher Struktur können jedoch kleine Veränderungen des Ligandenfeldparameters Δ beim Wechsel $d^{10} \rightarrow d^{0}$ der Me^{IV}-Ionen unter Umständen nicht mehr auflösen. Aus diesem Grunde wurde die Mischkristallreihe $CoSn_xZr_{1-x}F_6$ präpariert, in der kontinuierlich ein $d^{10}(Sn^{4+})$- Ion durch ein ähnlich großes $d^{0}(Zr^{4+})$- Ion ersetzt wurde. Bei allen Präparaten waren dabei Temperzeit und Temperatur absolut identisch, was sich optisch in den Bandenintensitäten auch unmittelbar wiederspiegelt. Abb.49 zeigt die Ligandenfeldspektren der Mischkristallreihe. Bei diesen Verbindungen , die alle im hexagonalen $LiSbF_6$- Gitter kristallisieren, konnte nun neben dem kristallographisch belegten geometrischen Effekt der Bindungswinkelungsaufweitung ($d^{10} \rightarrow d^{0}$)- (s.a. das reduzierte hexagonale Achsenverhältnis, das in Tab. 28 mit aufgenommen wurde) -, auch ligandenfeldspektroskopisch eine stetige Zunahme von Δ mit steigendem Zr^{4+}-Gehalt ermittelt werden (Tab.28).

Abb.49: LF-Spektren der $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe bei R.T. am DMR-21



$^4T_{1g}$ →	$^4T_{2g}$	$^4A_{2g}$	$^4T_{1g}$	$c_h/a_h \cdot 6^{1/2}$
$CoSn_{0,1}Zr_{0,9}F_6$	655o	135oo	188oo	$1,02_4$
$CoSn_{0,3}Zr_{0,7}F_6$	66oo	1335o	188oo	$1,05_1$
$CoSn_{0,5}Zr_{0,5}F_6$	655o	1325o	188oo	$1,06_6$
$CoSn_{0,7}Zr_{0,3}F_6$	65oo	131oo	188oo	$1,07_8$
$CoSn_{0,9}Zr_{0,1}F_6$	645o	13ooo	188oo	$1,08_5$

Tab.28: Die Verschiebung der spinerlaubten Quartett-Bandenlagen bei Substitution eines d^{1o}- durch ein d^o-konfiguriertes Ion bei der $CoSn_xZr_{1-x}F_6$-Mischkristallreihe.

Anhand dieses Ergebnisses kann eine Erniedrigung des Ligandenfeldparameters Δ von $\approx$ 2oo-3oocm^{-1} abgeschätzt werden, wenn im $CoZrF_6$ Zr^{4+} durch Sn^{4+} substituiert wird. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Änderungen von Δ bei den stöchiometrischen $CoMe^{IV}F_6$- Verbindungen beim Übergang $d^{1o} \rightarrow d^o$ (Tab.27).

Dieser Effekt ist zwar klein gegenüber oxidischen Verbindungen, aber zweifelsfrei vorhanden. Ob die U^{II}- Ionengröße auf den Grad der Bindungspolarisation Einfluß nimmt, (Δ-Änderungen bei der $FeMe^{IV}F_6$-Reihe bis $\approx$ 7oocm^{-1}), konnte weder über Verbindungen der noch größeren Cr^{2+}- bzw. Mn^{2+}-Ionen entschieden werden, da von ersteren nur die $CrZrF_6$ und $CrHfF_6$- Verbindungen mit d^o- Ionen existent sind und Δ bei den Mn^{2+}- Verbindungen, bedingt durch nur intensitätsschwache spinverbotene Übergänge (d^5-Ion) nur grob abgeschätzt werden konnte.

4.5. $MnMe^{IV}F_6$- und $MnMe^{IV}F_6.nH_2O$- Verbindungen.

O_h		Termenergien (Δ/B=12;C/B=5)
———	$^4_bT_{1g}$	o,57Δ + 6,8B + 7C
———	$^4_bE_g$	17B + 5C
———	$^4_bT_{2g}$	o,18Δ + 16,5B + 5C
———	$^4_aE_g, {}^4A_{1g}$	1oB + 5C
———	$^4_aT_{2g}$	o,62Δ + 9B + 6C
———	$^4_aT_{1g}$	-o,92Δ + 7,7B + 6C
———	$^6A_{1g}$	o

Abb.5o: Termschema für das d^5- Ion in O_h-Symmetrie ohne Berücksichtigung der LS-Kopplung [76a]

Die Spektren der weißen ($MnMe^{IV}F_6$) bis blaßrosa Verbindungen ($MnMe^{IV}F_6.nH_2O$) in Abb.51 konnten nur am DMR-21, einem Remissionsspektrometer mit hohen Verstärkermöglichkeiten, (T = o-1o%) vermessen werden. Grund war die geringe Intensität der Banden, die auch die Ursache für die weiße bis blaßrosa Farbe des d^5- Ions in oktaedrischer Koordination ist. Begründet wird diese geringe Intensität dadurch, daß bei einem d^5-System im schwachen Ligandenfeld

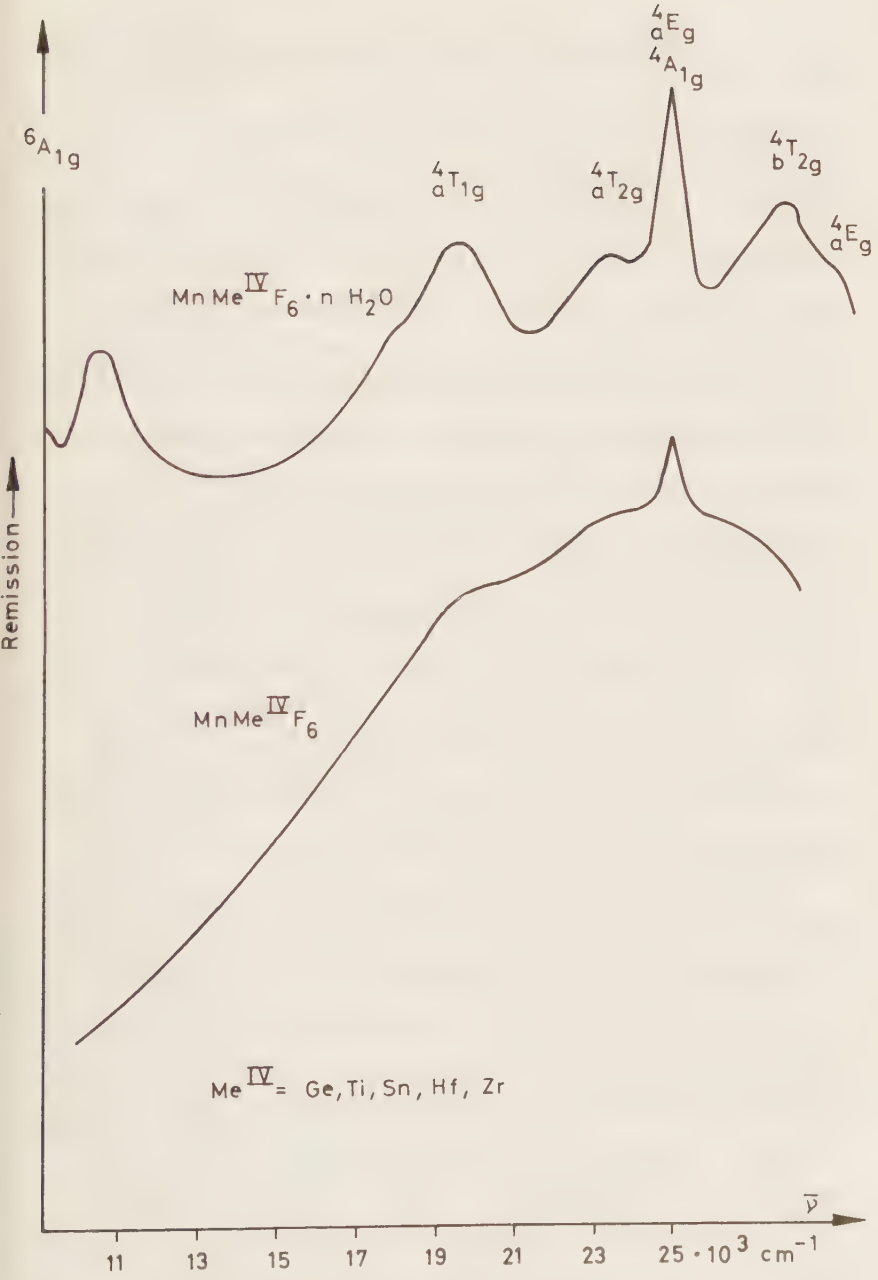


Abb. 51: LF-Spektren bei R.T. am DMR 21

(high-spin) ein $^6A_{1g}$- Grundterm vorliegt, der dem ^6S-Grundterm des freien Mn^{2+}- Ions entspricht. Da dies der einzig mögliche Sextett-Term ist, weil jede Änderung der Elektronenkonfiguration $t_{2g}^3 e_g^2$ zur Spinpaarung und damit zu Quartett- oder Dublett-Termen führt, haben alle angeregten Terme des d^5- Systems eine vom Grundterm verschiedene Spinmultiplizität und die elektronischen Übergänge zu ihnen sind spinverboten. Schwache Spin-Bahn-Wechselwirkungen führen trotzdem zu solchen Übergängen, die Konsequenz des Spinverbots ist jedoch die geringe Intensität der Absorptionsbanden. Die aus dem ^4G- Term des freien Mn^{2+}- Ions resultierenden ^4E_g und $^4A_{1g}$- Terme sind bei Nichtberücksichtigung der LS-Kopplung und in regulärer O_h- Symmetrie entartet. Der Grund der unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Banden im Spektrum hängt von deren Δ-Abhängigkeit ab. Stark Δ-abhängige Banden besitzen eine starke, im allgemeinen nicht aufgelöste Schwingungsfeinstruktur. Da die entarteten ^4E_g- und $^4A_{1g}$- Terme Δ-unabhängig sind (s.Termschema), resultiert die auffällige Schärfe dieser Bande. Die Spektren der wasserfreien Verbindungen zeigen einheitlich den $^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g/{}^4A_{1g}$- Übergang sowie eine um $2oooocm^{-1}$ liegende Schulter, deren Zuordnung nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann. Die gut ausgeprägten Spektren der Hydrate (Abb.51) erlauben jedoch einen Vergleich der experimentellen mit den nach dem Termschema berechneten Bandenlagen. Die Bande bei $\approx looooocm^{-1}$ gehört nicht zum Ligandenfeld-Spektrum des Mn^{2+}- Ions, ihre Ursache konnte nicht geklärt werden. In Tab.29 wurde am Beispiel des $MnSnF_6 \cdot nH_2O$ ein solcher Vergleich aufgeführt.

Bandenzuordnung	berechnet	experimentell	
$^6A_{1g} \rightarrow {}^4_aT_{1g}$	19400	19300	
$^4_aT_{2g}$	22950	(23000)	$\Delta = 8800cm^{-1}$
$^4_aE_g, {}^4A_{1g}$	25400	25400	$\rightarrow B = 720cm^{-1}$
$^4_bT_{2g}$	28550	28500	$\beta = B/B_o = 0,75$
$^4_bE_g$	30500	(30500)	

Tab.29: Vergleich der experimentellen mit den berechneten Bandenlagen am Beispiel des $MnSnF_6 . nH_2O$.

Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment bestätigt die Berechnung der Energieterme und die Wahl des Δ/B sowie des C/B- Verhältnisses. Der Ligandenfeldparameter Δ ist dem des $Mn[H_2O]_6^{2+}$- Ions in perchlorsaurer Lösung vergleichbar ($\Delta = 8600cm^{-1}$ [77]).
Aus dem Übergang $^6A_{1g} \rightarrow {}^4_aE_g/{}^4A_{1g}$ bei $25300cm^{-1}$ konnte für die wasserfreien Verbindungen der Racah-Parameter B mit ebenfalls $720cm^{-1}$ berechnet werden. Die Schulter in den Spektren bei $\approx 20000cm^{-1}$ wurde in Analogie zu den Hydraten dem Übergang $^6A_{1g} \rightarrow {}^4_aT_{1g}$ zugeordnet und ergab über B mit der entsprechenden Termenergiegleichung ein Δ von $\approx 8000cm^{-1}$. Die Verkleinerung von Δ für Mn^{2+} beim Wechsel von Fluor- zu Aquoliganden stimmt mit der Stellung des F^-- Ions im Vergleich mit der des H_2O- Moleküls in der "spektrochemischen Serie" überein.

4.6. $NiMe^{IV}F_6.6H_2O$ und $CoMe^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungen.

Die Ligandenfeldspektren der wasserhaltigen Verbindungen (Abb.52) sind, wie auch die Ergebnisse der EPR-Spektroskopie und der Röntgenbeugungsuntersuchungen, in diese Arbeit mit eingegliedert worden, weil nur einige davon bisher untersucht und charakterisiert wurden [78]. (Bei den stark strukturierten Banden dieser Spektren zwischen $4000cm^{-1}$ und $7200cm^{-1}$ handelt es sich um "Wasserbanden"). Die $CuMe^{IV}F_6.4H_2O$- Spektren wurden bereits in der Diplomarbeit behandelt [79]. Die Ligandenfeldbandenlagen der beiden Verbindungsreihen wurden, mit den daraus berechneten Ligandenfeld- und Racah-Parametern in den Tabellen 30 und 31 zusammengefaßt. Die innerhalb einer Reihe ermittelten Parameter ändern sich beim Wechsel $d^{10} \rightarrow d^0$ der Me^{IV}- Ionen erwartungsgemäß nicht, da in diesen Strukturen isolierte $^{"II}O_6$- Polyeder vorliegen. Lediglich im Fall des $NiSiF_6.6H_2O$, im Vergleich mit den anderen Verbindungen dieser Klasse, fällt eine merkliche Verschiebung der Bandenlagen und damit Reduktion von Δ auf (Tab.30), ein Befund der unter Umständen auf die kontrapolarisierende Wirkung des sehr kleinen Si^{4+}- Ions zurückgeführt werden kann. Die verschiedene Stellung des Aquo- im Vergleich zum Fluorliganden in der "spektrochemischen Serie" führt zu einem starken Anwachsen des Ligandenfeldparameters Δ bei den Hexaquoverbindungen und damit zu einer merklichen UV-Verschiebung der Spektren. Die Kristallstruktur dieser Verbindungsklassen wird eingehender in Kap.5.2 der EPR-Spektroskopie beschrieben. Die kristallographischen Daten der beiden Verbindungsreihen finden sich im Anhang.

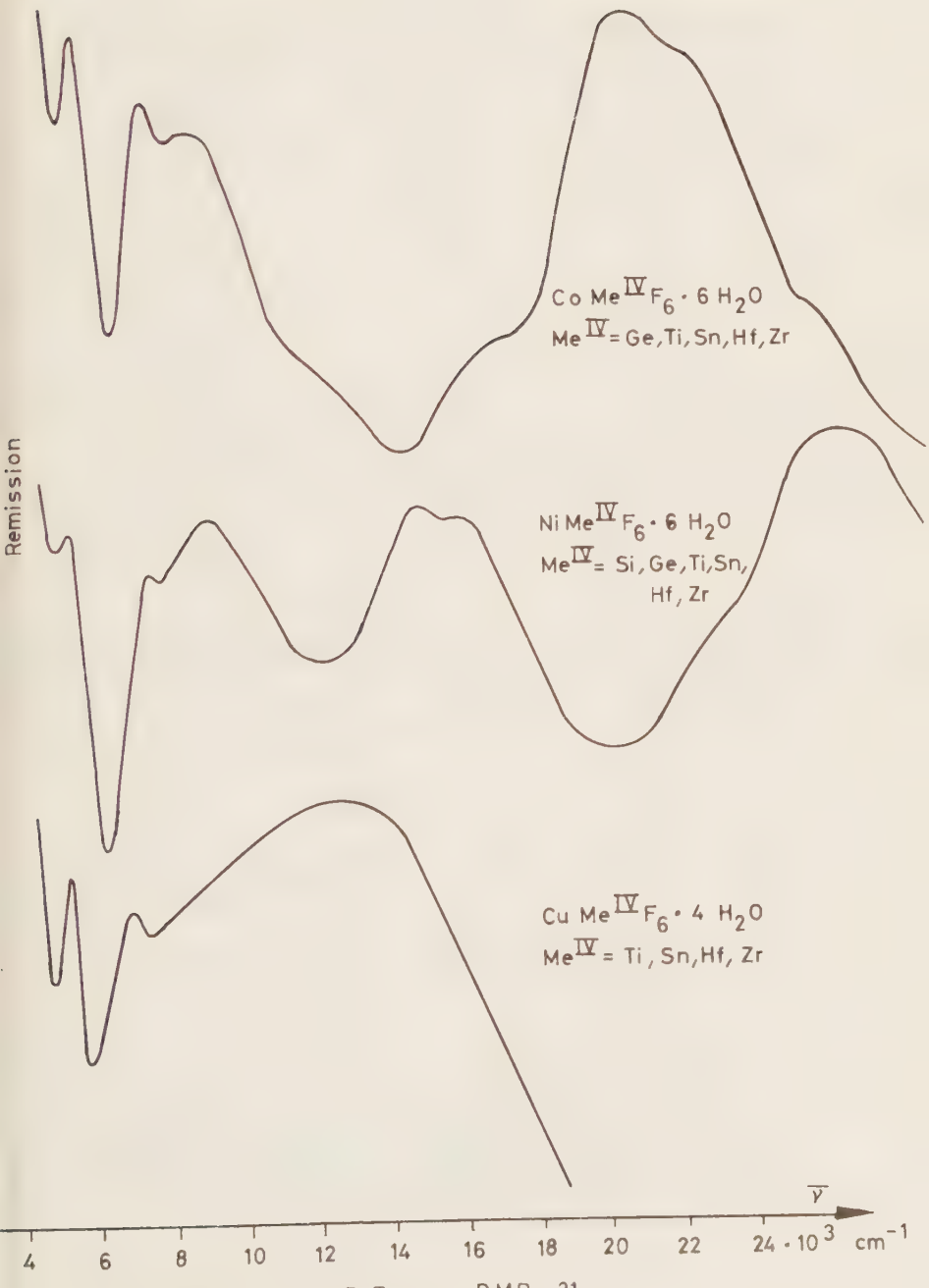


Abb. 52: LF-Spektren bei R.T. am DMR 21

Bandenzuordnung	$NiMe^{IV}F_6.6H_2O$ Me^{IV}=Ti,Ge,Sn,Zr,Hf	$NiSiF_6.6H_2O$
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	8650±50	8300
$^3T_{1g}$	14150±100	13700
^1E_g	15500±100	15300
$^1T_{2g}$	(≈22500)	(≈21800)
$^3T_{1g}$	25600±100	25200
Δ/cm^{-1}	8650±50	8300
B/cm^{-1}	945±5	950
$\beta=B/B_o$	0,88	0,88

Tab.30: Ligandenfeldparameter der $NiMe^{IV}F_6.6H_2O$ - Verbindungsreihe bei Raumtemperatur.

Bandenzuordnung	$CoMe^{IV}F_6.6H_2O$ Me^{IV}=Ti,Ge,Sn,Zr,Hf
$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	8250±50
$^4A_{2g}$	16400±200
$^4T_{1g}$	19750±50
$^2T_{1g}$	(≈21400)
$^2A_{1g}$	(≈25000)
$^2T_{2g}$	(≈28500)
Δ/cm^{-1}	8150±150
B/cm^{-1}	865±15
$\beta=B/B_o$	0,89

Tab.31: Ligandenfeldparameter der $CoMe^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungsreihe bei Raumtemperatur.

7. Zusammenfassung

	$CuMe^{IV}F_6$ Me^{IV}=Ti,Sn,Zr, Hf,Pb	$CuMe^{IV}F_6.4H_2O$ Me^{IV}=Ti,Sn,Hf, Zr,	$MnMe^{IV}F_6$ Me^{IV}=Ti,Ge,Sn, Zr,Hf	$MnMe^{IV}F_6.nH_2O$ Me^{IV}=Ti,Ge,Sn Zr,Hf
Δ/cm^{-1}	6100±250	7700± 100	≈ 8000	8800±100
B/cm^{-1}	-	-	≈ 720	720
$\beta=B/B_o$	-	-	≈ 0,75	0,75
δ_1	1450±50	2200± 100	-	-
δ_2	600±50	700± 50	-	-

	$CoMe^{IV}F_6$ Me^{IV}= Ti,Sn,Zr; Hf	$CoMe^{IV}F_6.6H_2O$ Me^{IV}=Ti,Ge,Sn, Zr,Hf	$NiMe^{IV}F_6$ Me^{IV}=Ti,Sn,Zr, Hf	$NiMe^{IV}F_6.6H_2O$ Me^{IV}=Ti,Ge,Sn, Zr,Hf
Δ/cm^{-1}	6950±150	8150± 150	6950±50	8650±50
B/cm^{-1}	880±5	865± 5	960±20	945±5
$\beta=B/B_o$	≈ 0,91	≈ 0,90	≈ 0,89	≈ 0,88

Tab.32: Vergleich der Ligandenfeldparameter (mittlere Werte) der Hydrate- mit denen der wasserfreien Verbindungen.

	d^0 Ti	d^{10} Sn	d^0 Hf	d^0 Zr	d^{10} Pb
d^9 Cu :	6350	5900	6150	6150	≈ 6000
d^8 Ni :	6900	7000	6900	6950	-
d^7 Co :	7000	6800	7000	7100	-
d^6 Fe :	7500	7000	7750	7700	-
d^5 Mn :	≈ 8000	≈ 8000	≈ 8000	≈ 8000	-
d^4 Cr :	-	-	7750	7750	-

Tab.33: Ligandenfeldparameter Δ von $^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen.

Die in Tab.32 aufgelisteten Ligandenfeldparameter Δ der Hydrate sind gegenüber denen der ternären Fluoride stark erhöht. Der Grund liegt in der bereits genannten getrennten Stellung der Aquo- bzw. Fluorliganden in der "spektrochemischen Serie". Die Racah-Parameter und damit das nephelauxetische Verhältnis β hingegen ändern sich erwartungsgemäß - bedingt durch die unmittelbare Nachbarschaft der Aquo- und Fluorliganden in der "nephelauxetischen Reihe" nicht.

Aus Tab.33 ergibt sich für Δ die Sequenz:

$$Mn \approx Cr \approx Fe > Co \approx Ni > Cu.$$

Diese Abfolge ähnelt bis auf das Mn^{2+}- Ion der in der Literatur zu findenden Sequenz für $\ddot{U}^{II}$- Ionen der 1.Übergangsreihe:

$$Cr \geq Fe > Co \geq Ni > Mn \quad [77,8o].$$

Da es sich bei den $\ddot{U}^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen um eine isostrukturelle Klasse handelt, dürfte die in dieser Arbeit aufgestellte Abfolge zutreffender sein, da in der Literatur oftmals Δ-Werte von $\ddot{U}^{II}$- Ionen, die in verschiedenen Wirtsgittern und damit in unterschiedlichen Koordinationssphären vorliegen, zitiert werden.

Das gute Einfügen der Δ-Werte der Cu^{2+}- und Cr^{2+}- Verbindungen belegt die Richtigkeit des gewählten Termschemas.

Die aus den Ergebnissen der EPR-(Ni^{2+},Fe^{2+})- und Mößbauerspektroskopie (Fe^{2+}) resultierende Folgerung sehr kleiner trigonaler Verzerrungen der $\ddot{U}^{II}F_6$- Oktaeder in ihren trigonalen Phasen, wird als zu kleiner Effekt durch die Li-

gandenfeldspektroskopie nicht erfaßt.

Der Einfluß der Elektronenkonfiguration des Me^{IV}- Ions (d^o bzw. d^{10}) auf den Ligandenfeldparameter Δ wird spektroskopisch nur andeutungsweise wiedergegeben. Während die berechneten Δ-Parameter der Mn^{2+}- und Ni^{2+}- Verbindungen keine Entscheidung über eine Änderung der Bindungsverhältnisse in den $\ddot{U}^{II}F_6$- Polyedern erlauben, zeigt sich beim Cu^{2+}- und Co^{2+} eine geringe Erhöhung von Δ beim Übergang $d^{10}(Sn^{4+}) \rightarrow d^o(Ti^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+})$. Nur beim Fe^{2+}- Ion (Vergleich $FeSnF_6/FeZrF_6$) ist der Effekt deutlich ($7oocm^{-1}$). Mit der feineren Sonde einer Mischkristallserie $CoSn_xZr_{1-x}F_6$ konnte für Co^{2+} die Δ-Änderung beim Austausch des Sn^{4+}- Ions durch das Zr^{4+}- Ion zu $2oo-3oocm^{-1}$ abgeschätzt werden.

Dieser elektronische Effekt ist bei oxidischen Verbindungen wesentlich stärker ausgeprägt und führt folglich zu erheblichen Verschiebungen der Ligandenfeldbanden:

d^{10}-konfigurierte Kationen können nur über ihre unbesetzten s- und p-Orbitale σ-Bindungen eingehen, sie sind nicht in der Lage über die vollbesetzten t_{2g}^x-Niveaus π-Bindungen merklicher Stärke mit dem Liganden auszubilden. d^o- Kationen können im Gegensatz dazu über π-Bindungen einen beträchtlichen Energiegewinn erzielen. Daraus resultiert eine deutliche Präferenz dieser Ionen zur Ausbildung linearer Bindungsverhältnisse, wie sie auch bei den ternären Fluoriden beobachtet wird.

Eine Substitution in den kubischen Elpasolithen

Sr_2CuTeO_6

Sr_2NiTeO_6 [55]

des d^{10}-konfigurierten Te^{VI}- Ions durch das d^{o}-konfigurierte W^{VI}- Ion führt beispielsweise zu einer drastischen Erhöhung von Δ, (bis zu maximal $18oocm^{-1}$ beim $Sr_2NiTe(W)O_6$). Daß dieser Effekt bei den ternären Fluoriden vergleichsweise nur schwach nachgewiesen werden kann, hat folgende Gründe:

I. das ionogenere Fluor ist einer Bindungspolarisation viel weniger zugänglich als der kovalentere Sauerstoff.

II. Kationen mit höherer Ladung wie z.B. Te^{VI} und Sb^{V} wirken stärker polarisierend als vierwertige Kationen.

5. EPR-Spektroskopie

Die Präparate wurden mit einem EPR-Spektrometer des Typs E15 der Firma Varian vermessen.

Die eingestrahlte Modulationsfrequenz von ≈ 35GHz (Q-Band) und ≈ 9GHz (X-Band) wurde jeweils in einem Klystron erzeugt und über einen metallischen Hohlleiter in eine Meßcavity geleitet. Zur Abstimmung diente eine Regeleinrichtung zur Phasenverschiebung am Klystron sowie eine Iris am Hohlleiter.

Die Substanzen wurden in Quarzröhrchen gefüllt und in den Probenraum der Cavity eingebracht. Die Proben wurden z.T. - bedingt durch ihre zu hohe Spindichte - mit im Hochvakuum getrocknetem CaF_2 magnetisch verdünnt. Diphenyl-pikryl-hydrazyl-Radikal (DPPH) diente als internes Eichsignal mit $g_{DPPH} = 2{,}003_7$.

Zur Messung bei 77K wurde ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Dewar, der innerhalb der Erregerspule plaziert werden konnte, eingesetzt. Die Cavity wurde hierbei durch einen Metallstab verlängert, der in den flüssigen Stickstoff hineintauchte und somit der Wärmeableitung diente.

Die Messung bei 4,2K erfolgte in einem Doppeldewarsystem mit flüssigem Helium. Der äußere, mit flüssigem Stickstoff gefüllte Dewar diente dazu die Temperaturdifferenz des Heliumdewars nach außen hin zu verringern. Über einen Vorratsdewar wurde sodann der innere Pyrexdewar mit Helium beschickt. Das System war dabei offen, so daß gasförmiges Helium abgeblasen und wieder aufgefangen werden konnte.

Es wurden Messungen an folgenden Verbindungsreihen durchgeführt:

$$NiMe^{IV}F_6.6H_2O$$
$$NiMe^{IV}F_6$$
$$CuMe^{IV}F_6.$$

Die Ergebnisse der Messungen am $FeZrF_6$ werden in Kap.6 diskutiert.

5.1. Die Messungen an d^8-Systemen- theoretische Grundlagen.

Das freie Ni^{2+}- Ion weist durch seine d^8-Konfiguration einen ^3F-Grundzustand auf. Die Präsenz eines Ligandenfeldes oktaedrischer Symmetrie (O_h) bewirkt eine Aufspaltung dieses Grundterms in drei Triplett-Terme, von denen der $^3A_{2g}$-Term (Abb.43) mit der niedrigsten Energie und der Elektronenkonfiguration $t_{2g}^6 e_g^2$ Grundterm ist. Beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes H erfolgt eine symmetrische Aufspaltung in drei Terme, bedingt durch die drei Orientierungsmöglichkeiten des Gesamtspins zum Magnetfeld (parallel H: M_s=1; senkrecht H: M_s=0; antiparallel H: M_s=-1).

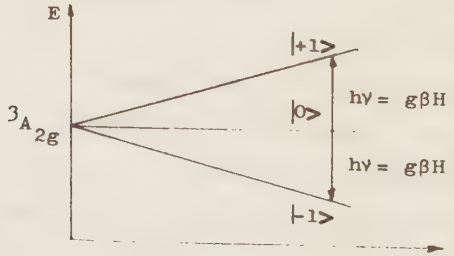


Abb.53: Aufspaltung des $^3A_{2g}$-Grundterms bei O_h-Symmetrie im Magnetfeld.

Da die Übergänge, die aus einer symmetrischen Aufspaltung der Terme erfolgen durch gleiche Energien bewirkt werden, resultiert ein einzelner g-Wert (Abb.53).
Durch niedersymmetrische Ligandenfelder wird die dreifache Spinentartung des Grundterms aufgehoben. Im Falle axialer Komponenten (x=y≠z- Weitung bzw. Stauchung der Polyeder), entstehen ein einfach- und ein zweifach spinentarteter Term, die bei H=0 bereits aufgespalten sind. Diese sogenannte Nullfeldaufspaltung wird im axialen Fall mit dem Parameter D (D > 0 Weitung; D < 0 Stauchung), bei orthorhombischer oder niedrigerer Verzerrung (x≠y≠z) mit dem Parameter E beschrieben. Als Konsequenz dieser Verzerrungen können mehrere EPR-Signale beobachtet werden.
Der allgemeine Ausdruck des Hamilton-Operators für ein System in einem verzerrten oktaedrischen Ligandenfeld lautet [81]:

$$\hat{H} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D(S_z^2 - 1/3S^2 - 1/3S) + E(S_x^2 - S_y^2) \qquad (27)$$

β = Bohrsches Magneton

H = Magnetfeldstärke.

Da g ein richtungsabhängiger Tensor ist, diese Abhängigkeit aber nur zu sehr kleinen Unterschieden in seinem Absolutwert führt ($g_x \approx g_y \approx g_z$), vereinfacht sich der Spin-Operator für S=1 näherungsweise zu:

$$\hat{H} = \beta gSH + D(S_z^2 - 2/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \qquad (28)$$

Für statistisch orientierte Polyeder (z.B. Pulver-Spektren) orthorhombischer oder niedrigerer Symmetrie leiteten Wasser-

mann et.al.[82] eine Reihe von Gleichungen für die Magnetfeldstärken der ΔM_s=1-Übergänge ab:

$$HX_1 = \frac{g_o}{g_x} H_o [(1 - D' + E') \cdot (1 + 2E')]^{1/2} \quad (29)$$

$$HY_1 = \frac{g_o}{g_y} H_o [(1 - D' - E') \cdot (1 - 2E')]^{1/2} \quad (30)$$

$$HZ_1 = \frac{g_o}{g_z} H_o [(1 - D')^2 - E'^2]^{1/2} \quad (31)$$

$$HX_2 = \frac{g_o}{g_x} H_o [(1 + D' - E') \cdot (1 - 2E')]^{1/2} \quad (32)$$

$$HY_2 = \frac{g_o}{g_y} H_o [(1 + D' + E') \cdot (1 + 2E')]^{1/2} \quad (33)$$

$$HZ_2 = \frac{g_o}{g_z} H_o [(1 + D')^2 - E'^2]^{1/2} \quad (34)$$

($H_o = h\nu_o/g_o\beta$; $D' = D/h\nu_o$; $E' = E/h\nu_o$; $g_o = 2{,}002$

$\nu_o \approx$ 35GHz[Q-Band] bzw.≈ 9GHz[X-Band])

Zusätzlich können der $\Delta M_s = 2$ - und der Doppelquantum-Übergang beobachtet werden:

$$H_{Min} = \frac{g_o}{g_{Min}} \cdot \frac{H_o}{2} (1 - \frac{4}{3} D'^2 - E'^2)^{1/2} \quad (35)$$

$$H_{dq} = \frac{g_o}{g_{av}} H_o (1 - D'^2/3 - E'^2)^{1/2} \quad (36)$$

Im Falle axialer Symmetrie (E=0) vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$H_\perp(1) = \frac{g_o}{g_\perp} H_o (1 - D')^{1/2} \quad (37)$$

$$H_{\parallel}(1) = \frac{g_o}{g_{\parallel}} H_o (1 - D') \quad (38)$$

$$H_\perp(2) = \frac{g_o}{g_\perp} H_o (1 + D')^{1/2} \quad (39)$$

$$H_{\parallel}(2) = \frac{g_o}{g_{\parallel}} H_o (1 + D') \quad (40)$$

$$H_{Min} = \frac{g_o}{g_{Min}} \cdot \frac{H_o}{2}\left(1 - \frac{4}{3}D'^2\right)^{1/2} \qquad (41)$$

$$H_{dq} = \frac{g_o}{g_{av}} H_o\left(1 - D'^2/3\right)^{1/2} \qquad (42)$$

Die entsprechenden Energiezustände, zwischen denen diese Übergänge ablaufen, sind für E=0 (Abb.54):

$$H_o \parallel z: \quad W_+ = +\tfrac{1}{3}D + G \qquad H_o \perp z: \quad W_+ = -\tfrac{1}{6}D + \left(G^2 + \tfrac{D^2}{4}\right)^{1/2}$$
$$W_o = -\tfrac{2}{3}D \qquad W_o = \tfrac{1}{3}D \qquad (43)$$
$$W_- = +\tfrac{1}{3}D - G \qquad W_- = -\tfrac{1}{6}D - \left(G^2 + \tfrac{D^2}{4}\right)^{1/2}$$

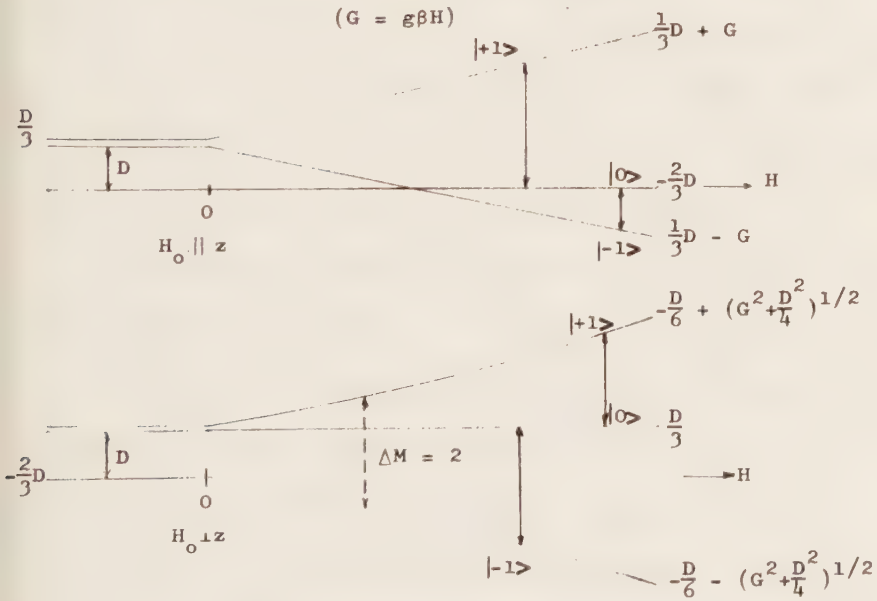


Abb.54: Energieniveaus des Ni^{2+}- Ions im Magnetfeld bei axialer Symmetrie und D > 0.

5.2. $NiMe^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungen.

Am $NiSiF_6.6H_2O$ wurde erstmals 1950 eine Nullfeldaufspaltung bei Raumtemperatur von $D = -0{,}5 cm^{-1}$, entsprechend einer axialen Stauchung der $Ni[H_2O]_6^{2+}$- Oktaeder ermittelt [83]. Um den Einfluß der zunehmenden Ionengröße ($Si < Ge < Ti < Sn < Hf \approx Zr$) auf die Stauchung der Polyeder zu beobachten, wurde die entsprechende Serie von Verbindungen vermessen. Zur Berechnung der Magnetfeldstärken der $\Delta M = 1$ und $\Delta M = 2$ Übergänge wurden die Gleichungen (37) bis (42) zugrunde gelegt. Die EPR-Spektren der Q-Band bzw. X-Band-Aufnahmen sind mit den zugeordneten Übergängen in den Abbildungen 55 bis 63 dargestellt.

Die Rechnung erfolgte auf die Art, daß bei den Si^{4+}- Ge^{4+}- und Ti^{4+}- Verbindungen das dominante, sich mit steigender Me^{IV}- Ionengröße zu kleineren Magnetfeldstärken verschiebende Signal H_{Min} zugeordnet wurde. Im Falle der Sn^{4+},- Hf^{4+} bzw. Zr^{4+}- Verbindungen ist H_{Min} nicht mehr beobachtbar; (für $D' > 1$ folgt, daß H_{Min} und H_{11} wegen negativer Wurzeln der entsprechenden Gleichungen verschwinden). Das in der Intensität dominierende Signal wurde H_{12} zugeordnet. Die mit dieser Zuordnung errechneten D'-Werte konnten mittels der jeweils verbleibenden Gleichungen (37) bis (42) auf ihre Zuverlässigkeit (Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Signallagen) überprüft werden. Außerdem wurde ein g-Wert mit geringem Bahnbeitrag ($g_x \approx g_y \approx g_z$) vorausgesetzt.

$$g = g_o + 8\frac{k^2.\lambda_o}{\Delta} \approx 2{,}2 \qquad (44)$$

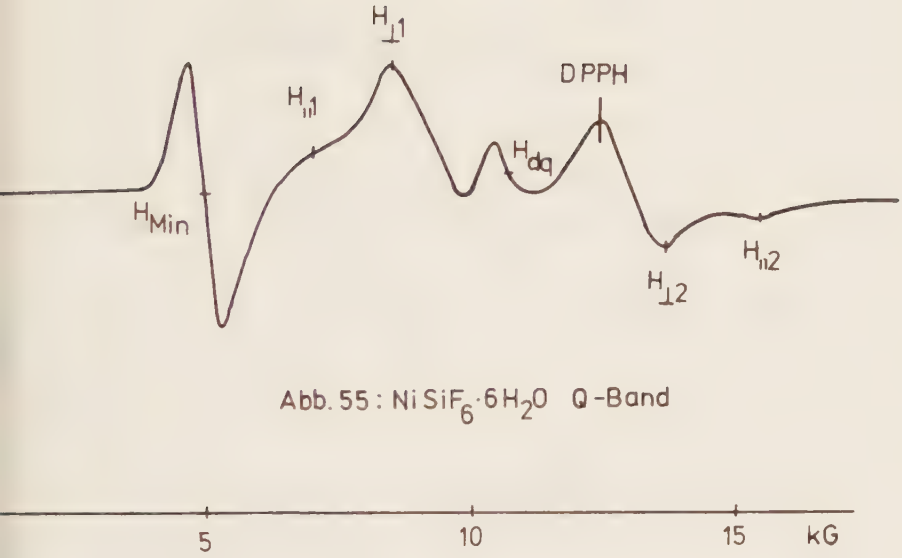


Abb. 55 : $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ Q-Band

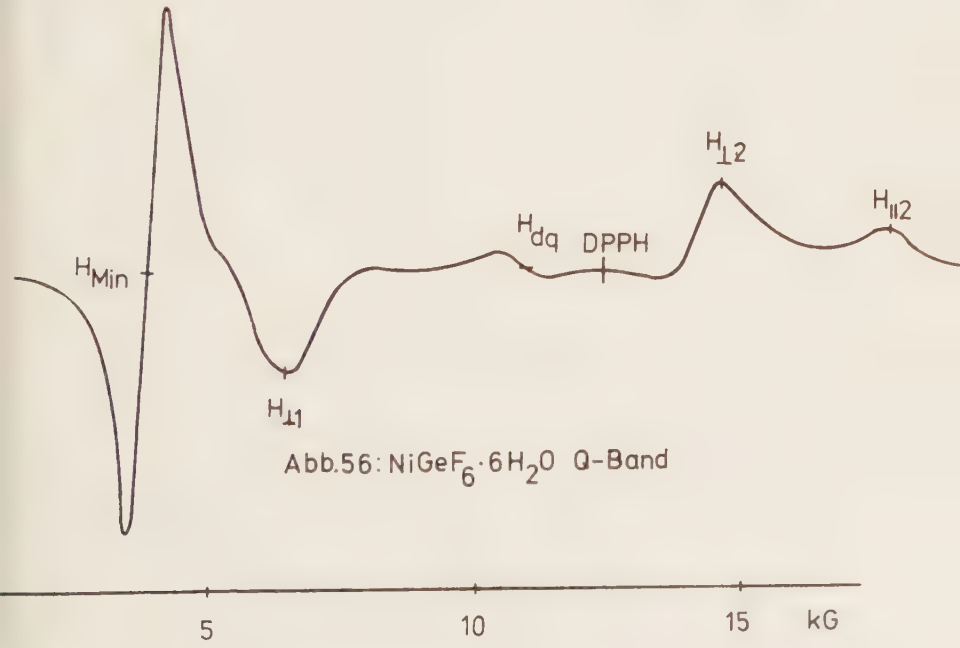


Abb.56: $NiGeF_6 \cdot 6H_2O$ Q-Band

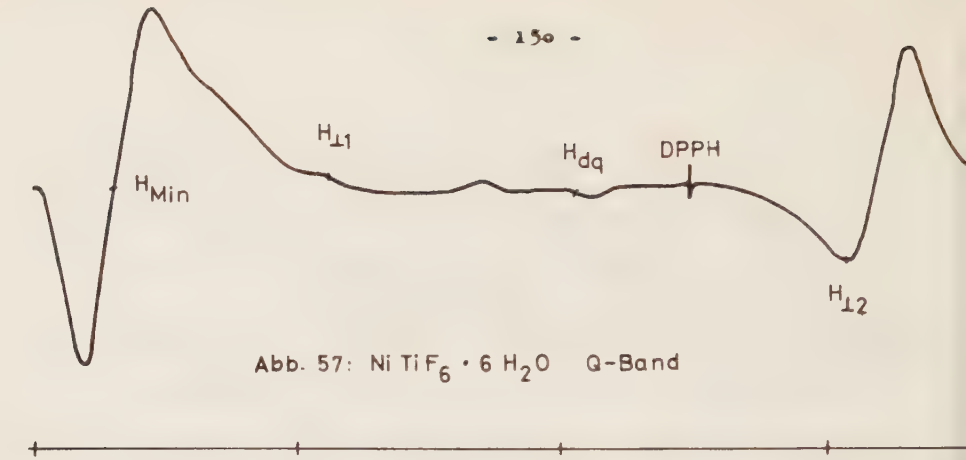


Abb. 57: $NiTiF_6 \cdot 6\,H_2O$ Q-Band

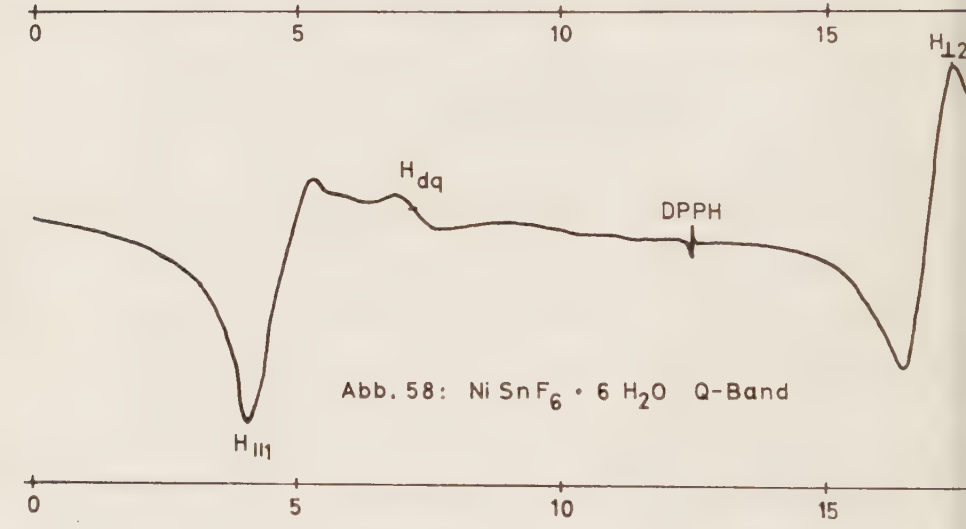
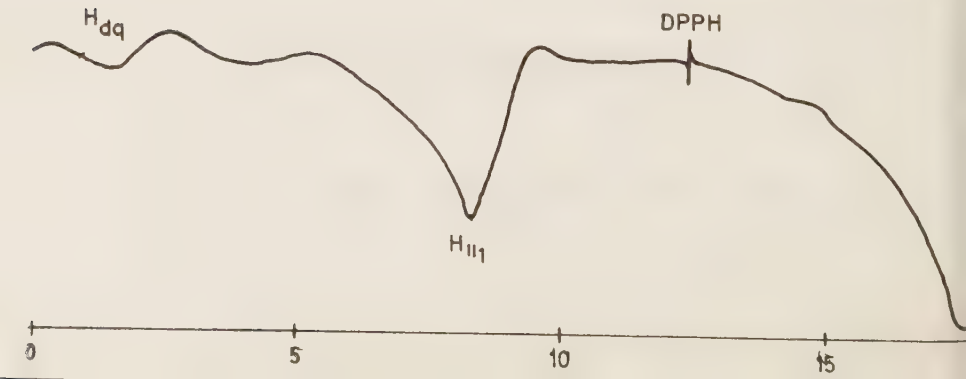


Abb. 58: $NiSnF_6 \cdot 6\,H_2O$ Q-Band

Abb. 59: $NiZr(Hf)F_6 \cdot 6\,H_2O$ Q-Band



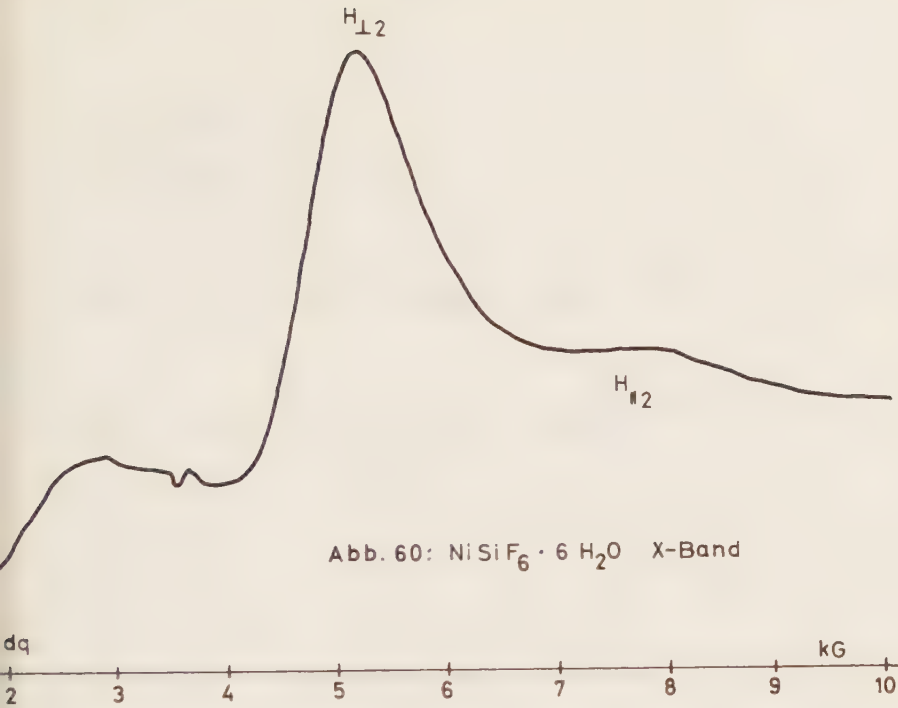


Abb. 60: $NiSiF_6 \cdot 6\,H_2O$ X-Band

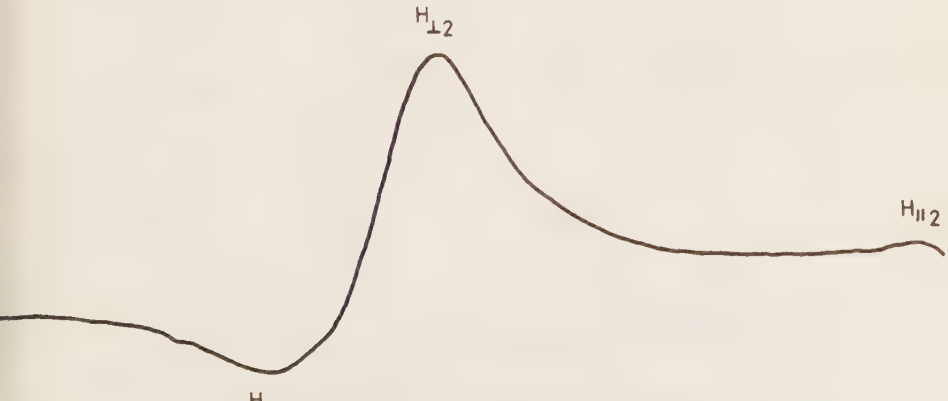
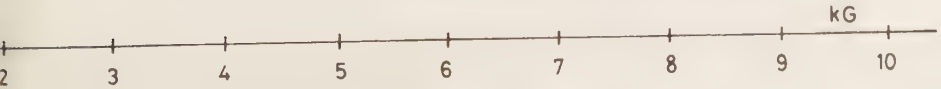


Abb. 61: $NiGeF_6 \cdot 6\,H_2O$ X-Band



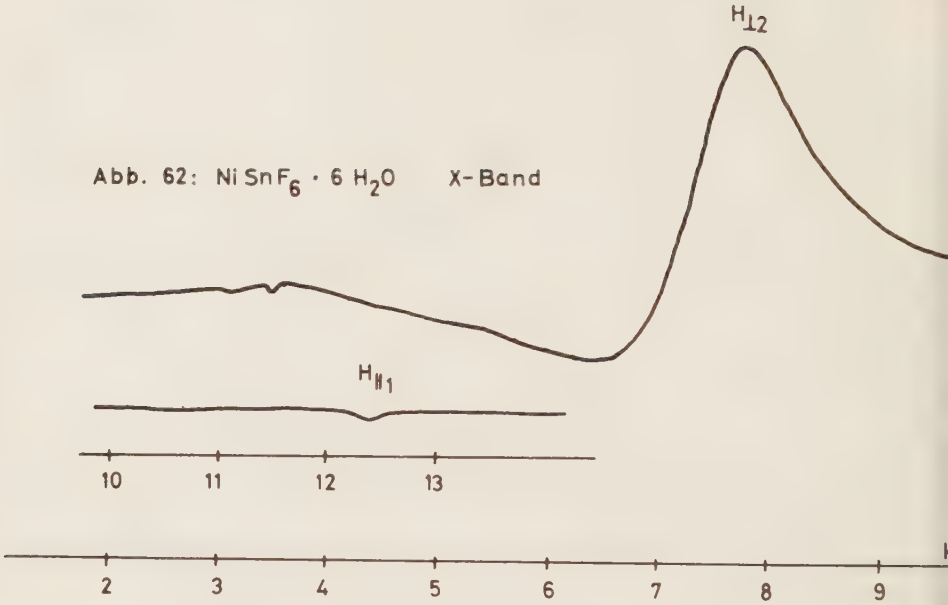


Abb. 62: $NiSnF_6 \cdot 6\,H_2O$ X-Band

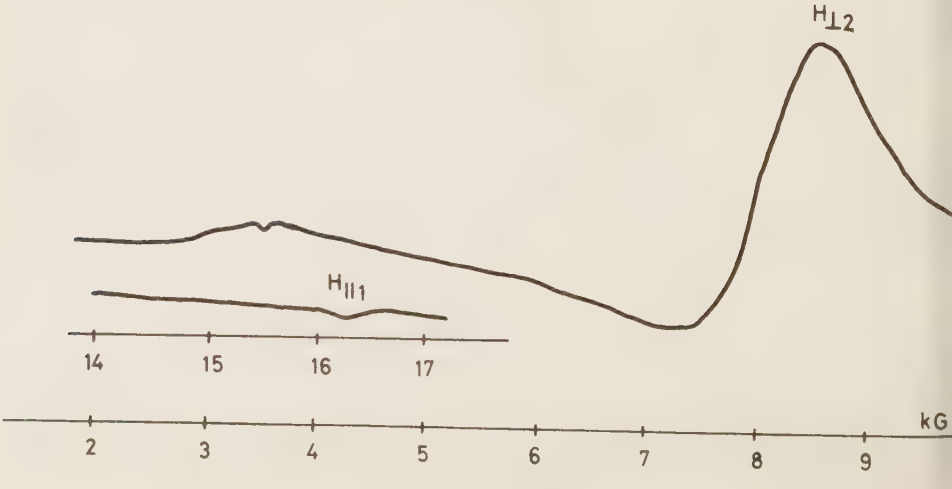


Abb. 63: $NiZr(Hf)F_6 \cdot 6\,H_2O$ X-Band

($k = 0{,}8$; $\lambda_o = 330\,cm^{-1}$; $\Delta \approx 8600\,cm^{-1}$;)

Die berechneten Beträge der Nullfeldaufspaltungen der $NiMe^{IV}F_6.6H_2O$- Reihe, sowie der Vergleich der experimentellen mit den berechneten Signallagen wurden in den Tabellen (34) bis (39) zusammengestellt.

Verbindung	H_{Min} bzw. H_{12}	$\lvert D/cm^{-1}\rvert$
$NiSiF_6.6H_2O$	5000G	$0{,}4_8$
$NiGeF_6.6H_2O$	3820G	$0{,}7_5$
$NiTiF_6.6H_2O$	1475G	$0{,}8_8$
$NiSnF_6.6H_2O$	17360G	$1{,}5_8$
$NiZr(Hf)F_6.6H_2O$	18770G	$2{,}0_1$

Tab.34: Nullfeldaufspaltungen der $NiMe^{IV}F_6.6H_2O$- Reihe.

	Q-Band		X-Band	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
$H_{\perp 1}$	8708	8430	x)	-
$H_{\perp 2}$	13461	13650	4845	5100
H_{II1}	6688	≈ 7000	1587	≈ 1500
H_{II2}	15984	≈ 15800	7691	≈ 7500
H_{Min}	5000	angepaßt	x)	-
H_{dq}	11014	≈ 11000	1463	≈ 1500
H_o	12470		3357	

Tab.35: Signallagenvergleich des $NiSiF_6.6H_2O$

x) nicht berechenbar (negative Wurzeln)

	Q-Band		X-Band	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
$H_{\perp 1}$	6840	≈ 6450	x)	-
$H_{\perp 2}$	14600	≈ 14650	5652	≈ 5750
H_{II1}	4104	-	4364	4350
H_{II2}	18696	≈ 18500	10468	≈ 10300
H_{Min}	3820	angepaßt	x)	-
H_{dq}	10593	≈ 11150	x)	-
H_o	12540		3357	

Tab.36: Signallagenvergleich des $NiGeF_6 \cdot 6H_2O$

$H_{\perp 1}$	5663	≈ 5700	x)	-
$H_{\perp 2}$	14982	15400	5905	5800
H_{II1}	2831	-	5360	≈ 5100
H_{II2}	19820	-	11451	-
H_{Min}	1475	angepaßt	x)	-
H_{dq}	10209	≈ 10600	x)	-
H_o	12458		3350	

Tab.37: Signallagenvergleich des $NiTiF_6 \cdot 6H_2O$

$H_{\perp 1}$	x)	-	x)	-
$H_{\perp 2}$	17360	angepaßt	7470	7470
H_{II1}	3964	4075	12239	≈ 12300
H_{II2}	26615	xx)	18328	xx)
H_{Min}	x)	-	x)	-
H_{dq}	7096	≈ 7250	x)	-
H_o	12458		3349	

Tab.38: Signallagenvergleich des $NiSnF_6 \cdot 6H_2O$

	Q-Band		X-Band	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
$H_{\perp 1}$	x)	-	x)	-
$H_{\perp 2}$	18770	angepaßt	8320	8320
H_{II1}	8196	8350	16535	≈ 16250
H_{II2}	30963	xx)	22678	xx)
H_{Min}	x)	-	x)	-
H_{dq}	1341	≈ 1100	x)	-
H_o	12522		3362	

Tab.39: Signallagenvergleich des $NiZr(Hf)F_6.6H_2O$

x) nicht berechenbar (negative Wurzeln)

xx) außerhalb des Meßbereichs des entsprechenden Frequenzbandes.

Anhand dieser Ergebnisse kann nicht über das Vorzeichen von D entschieden werden.(Weitung bzw. Stauchung der $Ni[H_2O]_6^{2+}$- Oktaeder). Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen führen jedoch zu einer plausiblen Erklärung dieses Befundes.

Eine Neutronenbeugungsuntersuchung am $FeSiF_6.6H_2O$ [84] ergab, daß aus den Abstandsverhältnissen in dieser Struktur auf stereochemisch wirksame F---H-O-Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden kann.

Kristallographische Daten für $FeSiF_6.6H_2O$:

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)

Atomlagen: Fe: 0; 0; 0

Si: 1/2; 1/2; 1/2

F : x = 0,2595; y = 0,3899; z = 0,5460

O : x = 0,2055; y = 0,2614; z =-0,0736

Rhomboedrische Gitterkonstante: a = 6,418Å (Z=1)

Rhomboederwinkel: α = 97°6'

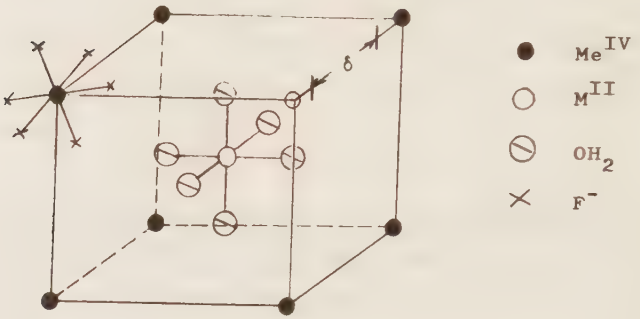


Abb.64: Pseudokubische Elementarzelle der $M^{II}Me^{IV}F_6.6H_2O$-Verbindungen.

Tab.4o zeigt eine Gegenüberstellung der kristallographischen Daten der Ni^{2+}- Verbindungen. Die Substanzen wurden mit $CuK_{\alpha 1}$- Strahlung vermessen und mit Goldpulver intern geeicht.

Verbindung	$r_{Me^{IV}}$/Å	a/Å	α	a^{x} a)	δ b)	D/cm^{-1}
$NiSiF_6.6H_2O$	o,4o	$6,25_5$	96,1o°	5,9o	o,355	$o,4_8$
$NiGeF_6.6H_2O$	o,54	$6,35_3$	$96,o_6°$	6,18	o,173	$o,7_5$
$NiTiF_6.6H_2O$	$o,6o_5$	$6,42_7$	$96,o_4°$	6,31	o,117	$o,8_8$
$NiSnF_6.6H_2O$	o,69	$6,51_3$	$96,1_1°$	6,48	o,o33	$1,5_8$
$NiHfF_6.6H_2O$	o,71	$6,54_9$	$96,1_1°$	6,52	o,o29	$2,o_1$
$NiZrF_6.6H_2O$	o,72	$6,55_4$	$96,o_5°$	6,54	o,o14	$2,o_1$

Tab.4o: Vergleich der kristallographischen Daten mit den Nullfeldaufspaltungen der $NiMe^{IV}F_6.6H_2O$-Serie.
a) $a^x = 2r_{Me^{IV}} + 4r_{F^-}$ b) $\delta = a_{rh} - a^x$

Beim Vergleich der in Tab.4o aufgestellten Parameter fällt auf, daß

I. trotz signifikanter Zunahme der Ionengrößen der Me^{4+}- Ionen die Rhomboederwinkel der unimolekularen Zelle praktisch konstant bleiben;

II. die Abstände zwischen den isolierten $Me^{IV}F_6$- Polyedern sich mit steigender Me^{IV}- Ionengröße laufend verringern (abnehmendes δ).

Abb.64 zeigt ein idealisiertes Modell der $M^{II}Me^{IV}F_6.6H_2O$-Struktur in pseudokubischer Aufstellung. Der kristallographische Befund läßt folgende Deutungsmöglichkeit zu: durch das abnehmende δ wird eine größere Packungsdichte in dieser Struktur erreicht, die zu einer zunehmenden elektrostatischen Abstoßung der sich nähernden Fluorliganden führt. Dies macht ein Ausweichen der F^-- Ionen durch eine Drehung um ihre dreizählige Vorzugsachse wahrscheinlich, einer zunehmenden trigonalen Stauchung entlang dieser dreizähligen Achse entsprechend.
Dieses Resultat entspräche negativen D-Werten, wie sie von Penrose und Stevens am $NiSiF_6.6H_2O$ [83] gefunden wurden.

5.3. $NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen.

Neben den stöchiometrischen Ti^{4+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+} und Pb^{4+}- Verbindungen wurden noch einige Mischkristalle der Reihe $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$ ($x = 0{,}01; 0{,}05; 0{,}1; 0{,}3; 0{,}5; 0{,}9$) vermessen. Die experimentellen Ergebnisse der Diplomarbeit [79], daß Messungen bei tieferen Temperaturen (80K) zu beträchtlichen Signalverbreiterungen bei den stöchiometrischen Verbindungen und somit zur Nichtauswertbarkeit der Spektren führen, wurden bestätigt.
Die $NiMe^{IV}F_6$- Verbindungen wurden daher bei R.T. im Q-und X- Band-Bereich vermessen.

Q-Band-Messungen:

Im Frequenzbereich von ≈ 35GHz wurde jeweils nur ein isotropes EPR-Signal mit großer Halbwertsbreite (≥ 4000G) gefunden (Abb.65). Die Bestimmung einer eventuellen Nullfeldaufspaltung entfiel demgemäß.

X-Band-Messungen:

Im Frequenzbereich von ≈ 9Ghz wurden bei allen Verbindungen zwei EPR-Signale gefunden (Abb.66-69) und daraus der Betrag der Nullfeldaufspaltung bestimmt.
Das Auftreten von lediglich 2 Signalen kann nur dann sinnvoll als Folge einer Nullfeldaufspaltung interpretiert werden, wenn diese Aufspaltung sehr klein ist. Die nach dem Gleichungssystem (29-36) modifizierten Gleichungen (37-42) führen zur Berechnung der Magnetfeldstärken der $\Delta M = 1$ und $\Delta M = 2$- Übergänge für den Fall einer rein axialen Verzerrung der NiF_6- Polyeder ($E = 0$). Die Abhängigkeit der Null-

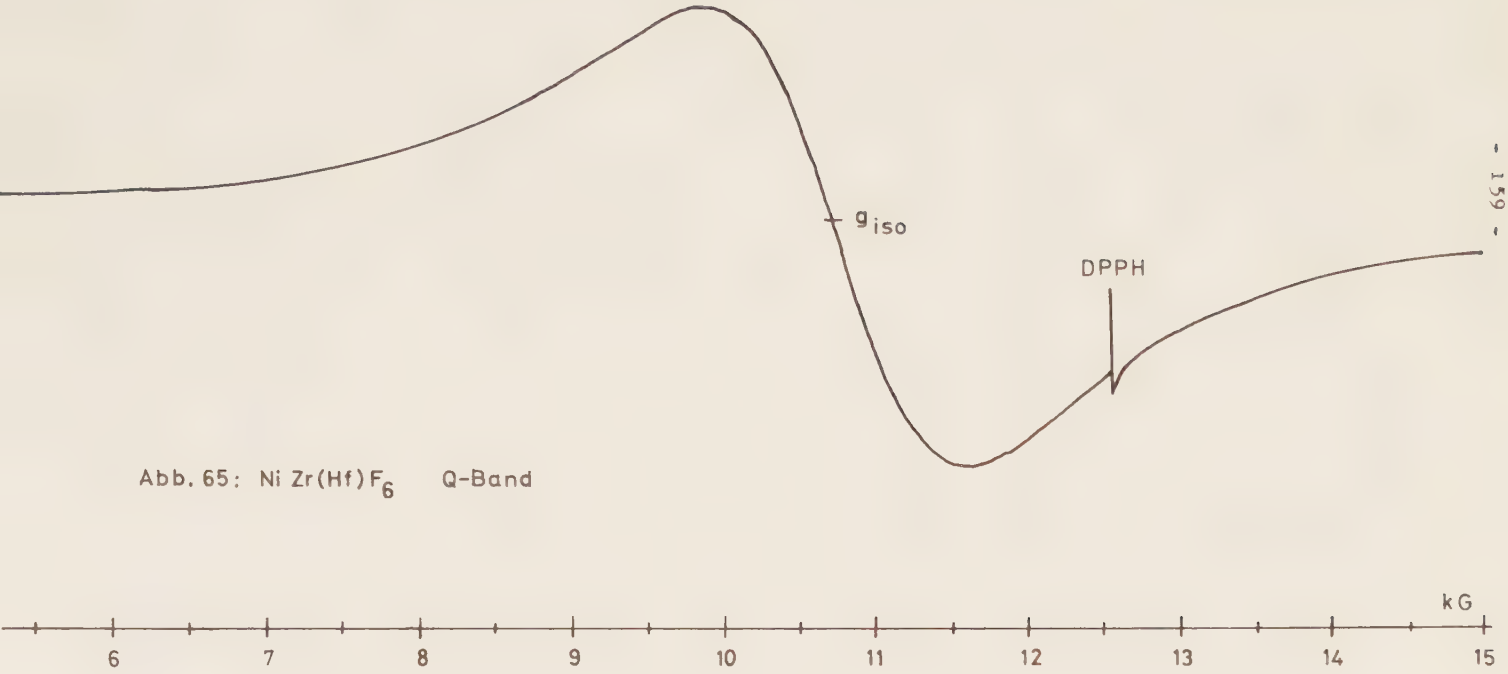


Abb. 65: Ni $Zr(Hf)F_6$ Q-Band

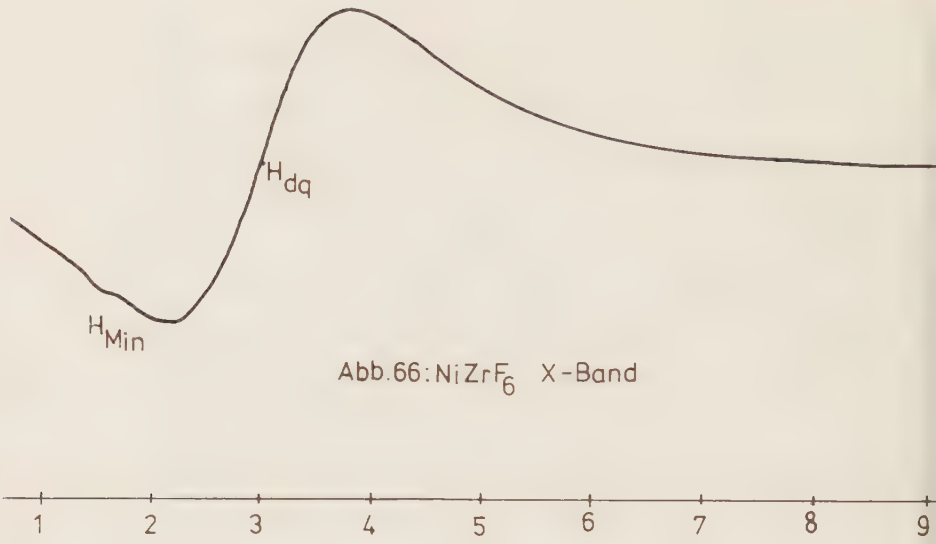


Abb.66: $NiZrF_6$ X-Band

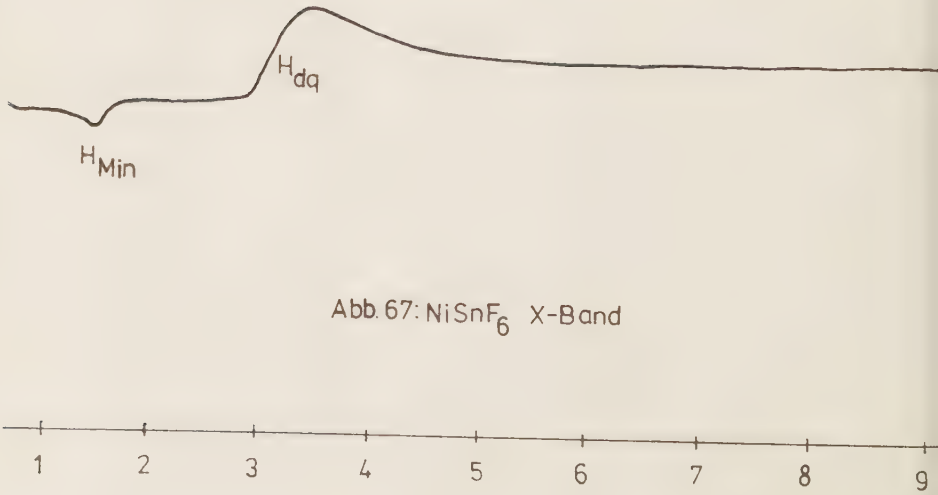


Abb.67: $NiSnF_6$ X-Band

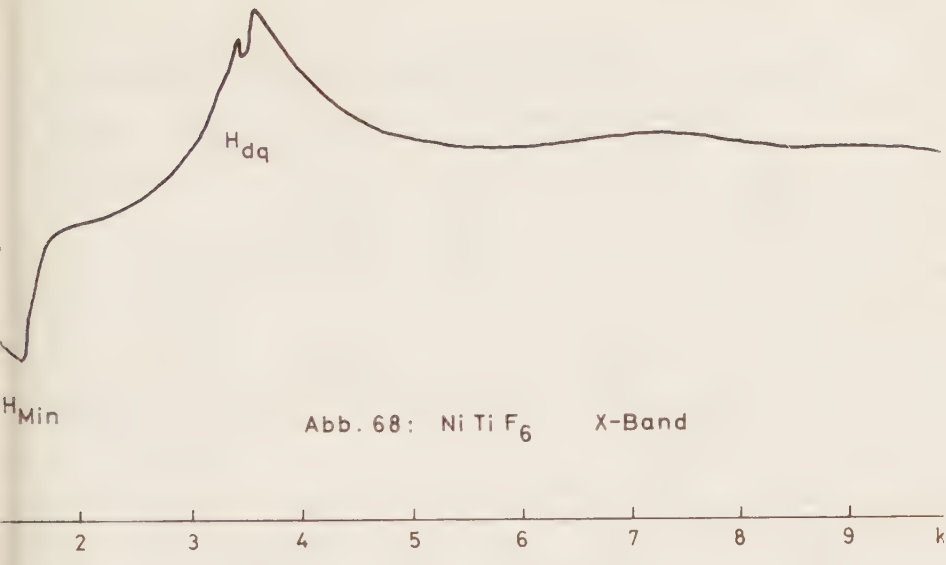


Abb. 68: $NiTiF_6$ X-Band

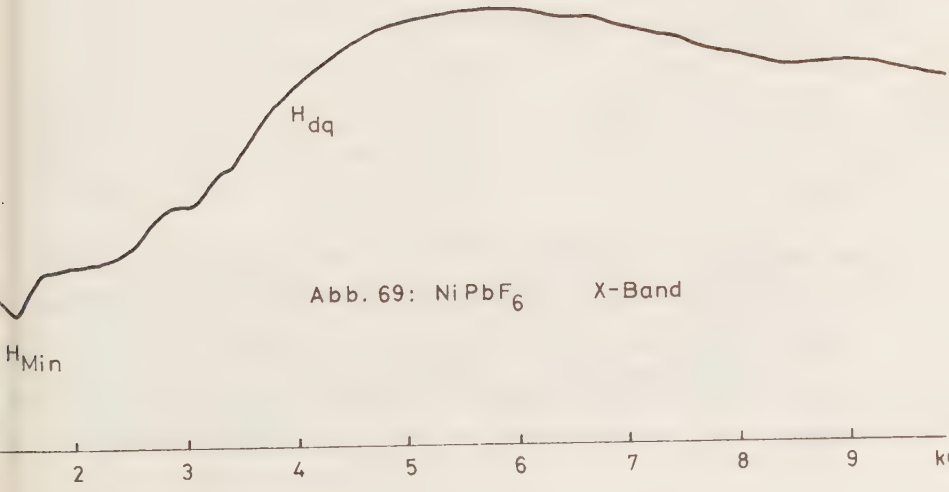


Abb. 69: $NiPbF_6$ X-Band

feldaufspaltung von der Größe der Magnetfeldstärke veranschaulicht Abb.7o nach [81].

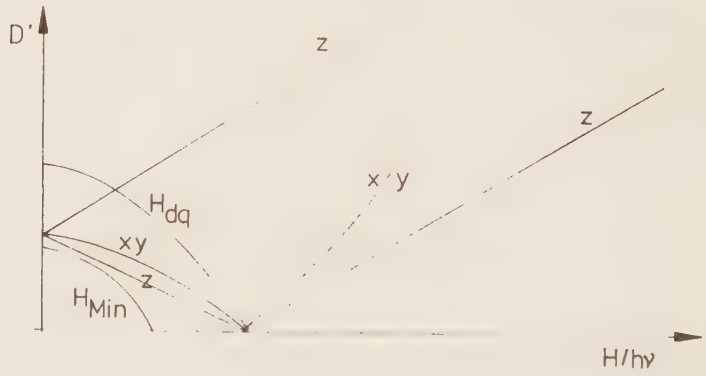


Abb.7o: D' als Funktion der Magnetfeldstärke

Aufgrund dieser Abhängigkeit sollte im Bereich sehr kleiner D' neben H_{Min} ein weiteres, durch Zusammenfallen mehrerer Signale weit intensitätsstärkeres Signal beobachtet werden. Da die erhaltenen Spektren in der Tat mit 2 Signalen diese Interpretation zulassen sollten, wurde die Nullfeldaufspaltung der Ni^{2+}- Verbindungsreihe unter folgender Voraussetzung berechnet.

$$g_{Min} \approx g_{av} = g_o + \frac{8k^2\lambda_o}{\Delta} \approx 2,3$$

$k^2 = o,8$

$\lambda_o = 33ocm^{-1}$

$\Delta = 7ooocm^{-1}$

Die beste Anpassung wurde mit der Zuordnung des intensitätsstärkeren Signals bei ≈ 3oooG für den "Übergang mit der Magnetfeldstärke $H_{\perp 2}$ erreicht. Die Anpassung erfolgte in zu den Hexahydraten der Ni^{2+}- Verbindungen analoger Weise, indem über die angepaßte $H_{\perp 2}$- Magnetfeldstärke die Nullfeldaufspaltung be-

stimmt und daraus die Magnetfeldstärken des Gleichungssystems (37-42) errechnet wurden (Tab.41).

	$NiMe^{IV}F_6$ (X-Band)				$Ni_{0,05}Zn_{0,95}ZrF_6$
	Pb	Sn	Ti	Hf(Zr)	(Q-Band)
$H_{\perp 2}$ angepaßt	3300	3148	3125	2952	10524
D'	0,28	0,16	0,15	0,02	0,06
D/cm^{-1}	0,09	0,05	0,05	≈ 0	0,07
$H_{\perp 1}$	2477	2675	2691	2890	9565
H_{III}	2101	2452	2481	2861	10217
H_{II2}	3736	3386	3130	2978	11475
H_{dq}	2880	2906	2908	2919	10819
H_{Min}	1381	1434	1438	1460	5400
H_o	3357	3357	3357	3357	12449

Tab.41: Berechnete Nullfeldaufspaltungen und Magnetfeldstärken der $\Delta M = 1$ und $\Delta M = 2$- "Übergänge.

Die berechneten Nullfeldaufspaltungen der stöchiometrischen sowie der dotierten Ni^{2+}- Verbindung sind erwartungsgemäß sehr klein. Aus den für die $\Delta M = 1$ und $\Delta M = 2$- "Übergänge berechneten Magnetfeldstärken ist erkennbar, daß das breite Hauptsignal bei ≈ 3000G (X-Band) bzw. ≈ 10500G (Q-Band) (Abb.71) sich aus allen Signalen zusammensetzt - Abb.70 entsprechend. Das bei allen Verbindungen zu beobachtende schwache Signal bei kleineren Magnetfeldstärken ist der Rechnung nach in allen Fällen H_{Min} zuzuordnen (Tab.41). Die in der Sequenz

Zr(Hf), Ti, Sn, Pb

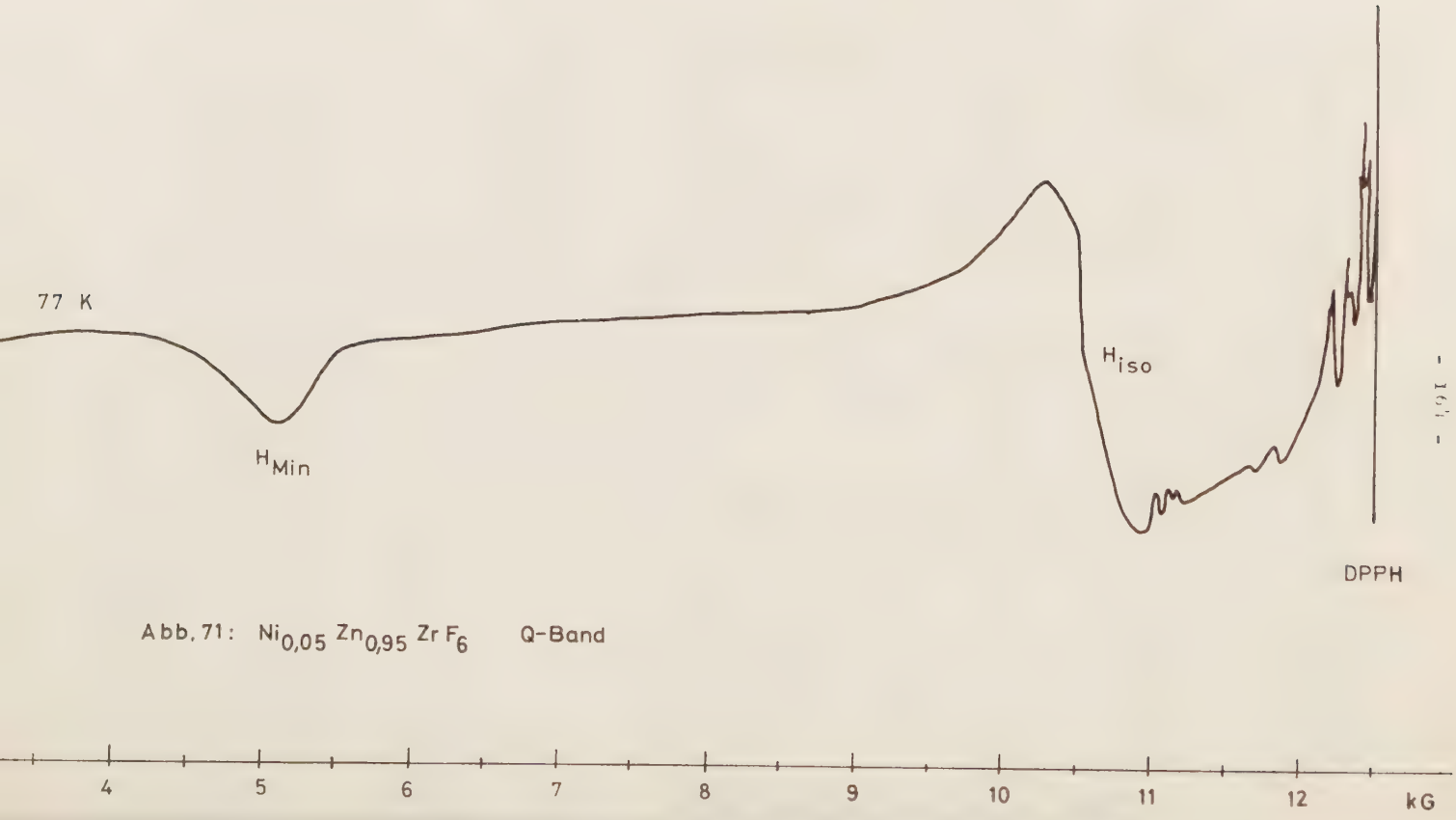


Abb. 71: $Ni_{0,05}\ Zn_{0,95}\ Zr\ F_6$ Q-Band

zwar kleine aber betragsmäßig zunehmende Nullfeldaufspaltung, dürfte mit nur sehr kleinen Abweichungen des Winkels α vom Idealwinkel $\alpha = 54{,}73^\circ$ zwischen der dreizähligen Oktaederachse der NiF_6- Polyeder und den NiF-Bindungsrichtungen korrelierbar sein. Unter der Voraussetzung gleich stark ausgeprägter Deformationen der NiF_6- und $Me^{IV}F_6$- Polyeder ergibt sich nach Kap.3.3.3 folgende Beziehung zwischen den experimentellen hexagonalen und der kubischen Gitterkonstante bzw. den entsprechenden Ionenradiensummen:

$$\cos\alpha = \frac{c_h}{3.a_k}$$

Da beim $NiHfF_6$ und $NiZrF_6$ die Gitterkonstanten beider Phasen bestimmt wurden, kann mittels dieser Gleichung die Art der trigonalen Verzerrung und damit das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung festgelegt werden. ($D < 0$ = Stauchung $\{\alpha > 54{,}73^\circ;\}$ $D > 0$ = Weitung $\{\alpha < 54{,}73^\circ\}$).

	$a_k(T_u)$	$c_h(T_u)$	$c_h(80K)$	$\alpha(T_u)$	$\alpha(80K)$	T_u/K
$NiZrF_6$	$7{,}93_4$	$13{,}81_7$	$13{,}85_8$	$54{,}5_1^\circ$	$54{,}3_9^\circ$	390
$NiHfF_6$	$7{,}91_4$	$13{,}81_7$	$13{,}84_3$	$54{,}4_1^\circ$	$54{,}3_3^\circ$	453

Tab.42: Gitterparameter des $NiZr(Hf)F_6$.

Über die Berechnung von α folgt (Tab.42), daß die MF_6-Polyeder einer temperaturabhängigen trigonalen Weitung unterliegen, entsprechend einem $D > 0$. Die Zunahme von D in der Verbindungsreihe $NiZrF_6 \rightarrow NiPbF_6$ (Tab.41) entspricht demnach einer zunehmenden trigonalen Weitung der Oktaeder

(D_{3d}-Symmetrie) in Übereinstimmung mit der Modellvorstellung, daß zunehmende Differenzen zwischen dem reduzierten hexagonalen Achsenverhältnis $c/a.6^{1/2}$ und der kubischen Gitterkonstanten a_k (bzw. den entsprechenden Ionenradiensummen für Z = 4), die trigonale Weitung der Koordinationsoktaeder verstärken.

5.4. Die Messungen an d^9- Systemen- theoretische Grundlagen.

Das Jahn-Teller-Theorem [73] besagt, daß entartete Grundzustände instabil sind und daß Polyeder, deren elektronischer Grundterm einer solchen Entartung unterliegt, die Symmetrie ihrer Punktgruppe unter Ankopplung einer Jahn-Teller-aktiven Schwingung erniedrigen werden.
Der ^2E_g-Grundzustand des Cu^{2+}- Ions ist stark Jahn-Teller-instabil, die möglichen Symmetrieerniedrigungen des regulären Oktaeders (O_h-Symmetrie) verlaufen über die tetragonale Weitung bzw. Stauchung entlang einer vierzähligen Achse (D_{4h}- Symmetrie) bis zum Auftreten orthorhombischer Verzerrungskomponenten (D_{2h}- Symmetrie). Die Termschemata für die möglichen Aufspaltungen wurden bereits in Abb.34, Kap.4.1 dargestellt.
Der Hamiltonoperator, der über V(q,Q) die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen- und Kernbewegung berücksichtigt (Schwingungsankopplung), wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_K + V(q,Q) \qquad (45)$$

$\hat{H}_e$ = Hamiltonoperator der elektronischen Energie des freien Ions

$\hat{H}_K$ = Hamiltonoperator der Gesamtenergie der Kerne, die Schwingungen ausführen.

Für kleine Auslenkungen der Kerne aus ihren Normallagen läßt sich folgende Reihenentwicklung aufstellen:

$$V(q,Q)=V_o(q,Q)+\sum_i\left\{\frac{\delta V}{\delta Q_i}\right\}_{Q_i=Q_o}\cdot Q_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left\{\frac{\delta^2 V}{\delta Q_i \delta Q_j}\right\}_{Q_i=Q_j=Q_o}\cdot Q_i Q_j + \ldots \qquad (46)$$

Während der erste Term dieser Reihe den Einfluß des statischen Ligandenfeldes auf die Elektronen des Zentralions angibt, stellen die Glieder ab 1.Ordnung Störglieder dar, die die Jahn-$T_e$ller-Schwingungsankopplung beschreiben. Unter der Annahme, daß Elektronenbewegungen einer Kernbewegung unmeßbar schnell folgen, gilt der Separationsansatz von Born und Oppenheimer [85]:

$$\Psi(q,Q) = \Psi(q)\phi(Q) \qquad (47)$$

Der Hamiltonoperator H' enthält die elektronischen Koordinaten q als Variable und die Kernkoordinaten Q als Parameter:

$$\hat{H}' = \hat{H} - T_K = \hat{H}_e + V_K + V(q,Q) \qquad (48)$$

T_K = kinetische Energie der Kerne

$V_K = \frac{1}{2}b \sum_i Q_i^2$ (b > 0; Kraftkonstante) = potentielle Energie der Kerne.

Mit dem Ausdruck (48) transformiert sich die Reihenentwicklung (46) zu:

$$\hat{H}' = \hat{H}_e + V_K + V_o(q,Q) + \sum_i \left\{\frac{\delta V}{\delta Q_i}\right\}_{Q_i=Q_o} \cdot Q_i + \ldots \qquad (49)$$

Die Störungsrechnung des Eigenwertproblems wird als statische Behandlung des Jahn-Teller-Problems bezeichnet. Die elektronischen Eigenfunktionen des ^2E_g-Grundzustands ergeben sich zu:

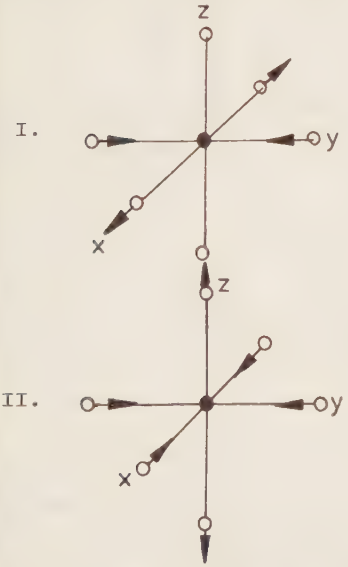
$$\begin{aligned} |d_+\rangle &= |d_0\rangle \sin\frac{\varphi}{2} + |d\rangle \cos\frac{\varphi}{2} \\ |d_-\rangle &= |d_0\rangle \cos\frac{\varphi}{2} - |d\rangle \sin\frac{\varphi}{2} \end{aligned} \qquad (50)$$

$$(\,|d\rangle = |d_{x^2-y^2}\rangle \;;\; |d_0\rangle = |d_{z^2}\rangle \;;)$$

Diese elektronischen Eigenfunktionen haben folgende Energieeigenwerte:

$$E_{\pm} = E_o + \frac{1}{2} b \rho^2 \pm A\rho \qquad (51)$$

Die Variablen φ und ρ werden über die Komponenten der Jahn-Teller-aktiven E_g-Schwingung Q_ε und Q_θ eingeführt. Diese Schwingungen sind es, die die Positionen des unverzerrten Oktaeders (O_h) aufheben. Q_θ transformiert sich wie die Funktion $|d_{z^2}\rangle$ und führt zu einer tetragonalen Verzerrung in z-Richtung, Q_ε transformiert sich wie $|d_{x^2-y^2}\rangle$ und führt zu einer orthorhombischen Verzerrung, die die Kernlage der z-Achse unverändert läßt.



I. Q_ε -Komponente

II. Q_θ -Komponente

$$Q_\varepsilon = \rho \sin\varphi \qquad (52)$$
$$Q_\theta = \rho \cos\varphi$$

Abb.72: Die E_g-Normalschwingung der Punktgruppe O_h.

ρ beschreibt das Ausmaß, φ die Symmetrie der Jahn-Teller-Verzerrung. Die in Gleichung (51) genannte Größe A ist die Kopplungskonstante des linearen Gliedes der Reihenentwick-

lung. Die Extremwertrechnung

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = b\rho + A = 0 \qquad (53)$$

ergibt $\rho_o = A/b$ und führt zu einer Energieabsenkung der Ausgangsenergie:

$$E_{Min} = -\frac{A^2}{2b} = E_{JT} \text{ (J.T.-Stabilisierungsenergie)}$$

Wobei für $A > 0$ die Funktion $|d_->$ den Grundzustand beschreibt.

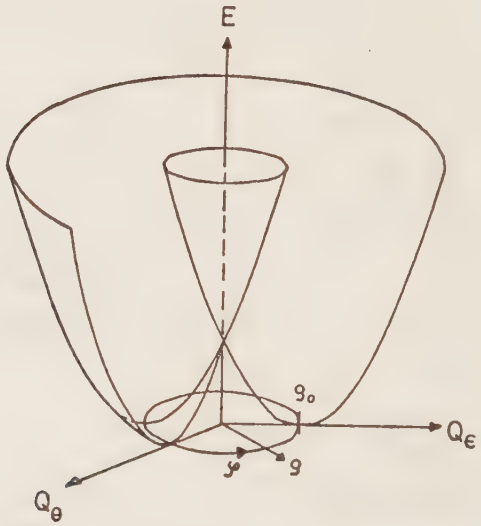


Abb.73: Darstellung der Potentialflächen des linearen Jahn-Teller-Problems.

Abb.73 zeigt die räumliche Darstellung ($E, Q_\varepsilon, Q_\theta$-Darstellung) der Potentialflächen. Der Abstand zwischen oberer und unterer Potentialfläche beträgt an der Stelle $\rho = \rho_o$

4 E_{JT}. Die Potentialflächen selbst sind rotationssymmetrisch zur Energieachse E, die Energie ist unabhängig vom Winkel φ.

Bei Berücksichtigung nichtlinearer Glieder der Reihenentwicklung ergibt sich die folgende Störmatrix [86]:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}b\rho^2 - A\rho\cos\varphi + B\rho^3\cos 3\varphi & A\rho\sin\varphi \\ A\rho\sin\varphi & \frac{1}{2}b\rho^2 + A\rho\cos\varphi - B\rho^3\cos 3\varphi \end{vmatrix} = 0 \quad (54)$$

Die Potentialfläche des "mexikanischen Hutes" wird so modifiziert, daß sich über die φ-Abhängigkeit der minimalen Energie des radialen Parameters ρ

$$E_{\rho Min} = -\frac{A^2}{2b}\left(1 + \frac{2AB}{b^2}\cos 3\varphi\right) = -E_{JT}(1 + a\cos 3\varphi) \quad (55)$$

dieser Fläche eine Struktur mit 3 gleichberechtigten Minima der Energie:

$$E_{\varphi Min} = -E_{JT}(1 + a) \qquad \varphi = 0;\ \pm 120^\circ \quad (a>0) \quad (56a)$$

sowie Sattelpunkten der Energie:

$$E_{\varphi Max} = -E_{JT}(1 - a) \qquad \varphi = 180^\circ;\ \pm 60^\circ \quad (a>0)$$

überlagert (Abb.74). Die Lage der Minima $\varphi = 0, 120^\circ, 240^\circ$ entspricht tetragonal elongierten Oktaedern ($^2B_{1g}$-Grundterm) mit einer Weitung in z, x- bzw. y-Richtung.

Wird durch ein Wirtsgitter auf das einzubauende Cu^{2+}- Ion eine tetragonale Stauchung übertragen, so muß dieser kristallographische Symmetrieeffekt als gerichteter "Strain"

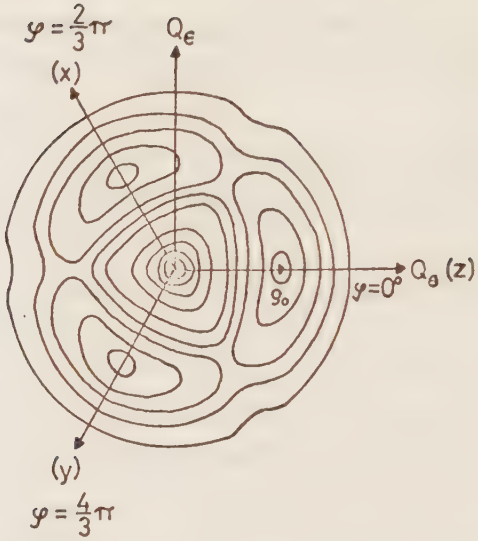


Abb.74: Einfluß nichtlinearer Terme in der J.T.-Kopplung - ebener Schnitt durch das Potentialdiagramm

berücksichtigt werden. Dies führt zur Erweiterung der Diagonalenergien in der Matrix (54) und hat eine Veränderung der Strukturierung der Potentialfläche des "mexikanischen Hutes" zur Folge.

$$\varphi_{Min} = \frac{\pi}{3};\ \pi;\ \frac{5}{3}\pi$$

Minima, die nicht mit den φ-Werten des gestauchten bzw. geweiteten Modells beschrieben werden können, entsprechen schließlich orthorhombisch verzerrten Oktaedern mit D_{2h}-Symmetrie.

Den Zusammenhang der Winkelkoordinate des "mexikanischen Hutes" und der die untere Potentialfläche beschreibenden Eigenfunktion zeigt Gleichung (57):

$$|d_+> = 2\{\cos(\tfrac{\varphi}{2}+30^\circ)x^2 + \cos(\tfrac{\varphi}{2}+150^\circ)y^2 + \cos(\tfrac{\varphi}{2}+270^\circ)z^2\} \quad (57)$$

Unter Berücksichtigung von Störgliedern bis zur dritten Ordnung ergeben sich daraus die anisotropen spektroskopischen g-Parameter [87]:

$$g_x = 2{,}002 + 4Au_x - 2Bu_y^2 - 2Cu_z^2 - (A+B-C)u_xu_y - (A-B+C)u_xu_z - (A-B-C)u_yu_z \quad (58a)$$

Die Größen von g_y und g_z erhält man durch zyklische Vertauschung von A, B und C und u_x, u_y und u_z.

$$\begin{aligned} A &= 1 - \cos(\varphi + 60^\circ) \\ B &= 1 - \cos(\varphi + 300^\circ) \\ C &= 1 - \cos(\varphi + 180^\circ) \end{aligned} \quad (58b)$$

$$u_i = \frac{k_i^2 . \lambda_o}{\Delta_i} \quad (58c)$$

($\lambda_o = 830\,cm^{-1}$ = LS-Kopplungsparameter; Δ_i = Ligandenfeldübergänge; k_i = Kovalenzfaktoren).

Werden Störglieder nur bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt, vereinfacht sich das Gleichungssystem zu:

$$\begin{aligned} g_x &= 2{,}002 + 4u_x[1 - \cos(\alpha-120^\circ)] \\ g_y &= 2{,}002 + 4u_y[1 - \cos(\alpha+120^\circ)] \\ g_z &= 2{,}002 + 4u_z[1 - \cos\alpha] \\ \alpha &= \varphi \pm 180^\circ \end{aligned} \quad (59)$$

Lokale Effekte sowie kooperative Kopplungen zwischen den CuF_6- Polyedern in der 001-Ebene führen schließlich zur Veränderung der g-Werte entlang dieser Ebene wenn γ der Winkel zwischen den g-Tensoren und den langen CuF-Achsen

ist:

$$g(IIa) = (\sin^2\gamma g_x^2 + \cos^2\gamma g_y^2)^{1/2}$$
$$g(IIb) = (\cos^2\gamma g_x^2 + \sin^2\gamma g_y^2)^{1/2} \qquad (6o)$$
$$g(IIc) = g_z$$

5.5. $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen.

In diesem Kapitel soll der Versuch einer Korrelation zwischen den vorangegangenen theoretischen Überlegungen und dem vorliegenden experimentellen Material unternommen werden.

Die Interpretation der EPR-Spektren der Cu^{2+}- Verbindungen der Diplomarbeit [79] bezog sich auf molekulare g-Werte, die für Mischkristalle mit geringer Cu^{2+}- Konzentration, d.h. weitgehend isolierten CuF_6- Polyedern gefunden wurden. Mit diesen Werten von $g_{II} = 2,65$ und $g_{\perp} = 2,13$ lassen sich Kovalenzparameter berechnen, wie sie für Cu^{2+}- Ionen erwartet werden.

Tab.43 gibt eine Gegenüberstellung der kristallographischen hexagonalen Achsenverhältnisse $c/a.6^{1/2}$ der bisher präparierten $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen und deren Ni^{2+}- Analoga. Die $c/a.6^{1/2}$- Verhältnisse der Cu^{2+}- im Vergleich mit den Ni^{2+}- Verbindungen sind mit Ausnahme der Pb^{4+}- Verbindung einander sehr ähnlich. Beim $CuPbF_6$ hat die Hexagonalität im Gegensatz zum $NiPbF_6$ deutlich zugenommen. Dieser Befund, der auf eine stärkere Cu-F-Pb-Bindungswinkelung und damit Abschwächung kooperativer Wechselwirkungen zwischen den CuF_6- Oktaedern hindeutet, sowie die Größe des Pb^{4+}- Ions

Verbindung	$c/a.6^{1/2}$	Q-Band g_1	g_2	g_3 (Raumtemperatur)
$NiHfF_6$	$1,04_1$			
$CuHfF_6$	$1,03_0$	2,42	2,33	$2,09_5$
$NiZrF_6$	$1,03_1$			
$CuZrF_6$	$1,02_4$	2,43	2,33	$2,09_5$
$NiSnF_6$	$1,09_1$			
$CuSnF_6$	$1,09_9$	$2,41_0$	-	$2,08_9$
$NiTiF_6$	$1,06_1$			
$CuTiF_6$	$1,06_2$	$2,40_5$	-	$2,09_3$
$NiPbF_6$	$1,09_7$	g_{II}		$g_\perp$
$CuPbF_6$	$1,13_0$	$2,60_5$	-	$2,11_7$

Tab.43: g-Werte und kristallographische Achsenverhältnisse von $Ni(Cu)Me^{IV}F_6$- Verbindungen.

im Vergleich mit den anderen Me^{IV}- Ionen könnte zu EPR-Signalen führen, die analog zu den stark diamagnetisch verdünnten Cu^{2+}- dotierten Verbindungen, g-Faktoren der CuF_6-Einzeloktaeder entsprechen. In Übereinstimmung damit sind die g-Werte des $CuPbF_6$ denen von Mischkristallen mit geringer Cu^{2+}- Konzentration vergleichbar (Abb.75). Außerdem fällt bei $CuPbF_6$ eine erhöhte Signal-Linienschärfe gegenüber den anderen Cu^{2+}- Verbindungen auf, die ebenfalls auf abgeschwächte kooperative Wechselwirkungen hinweist. Die großen molekularen g-Werte (Tab.43) entsprechen denen von $AgMe^{IV}F_6$(Me^{IV} = Sn,Zr)- Verbindungen [88]. Die kooperative Ordnung könnte ferrodistortive oder antiferrodistortive

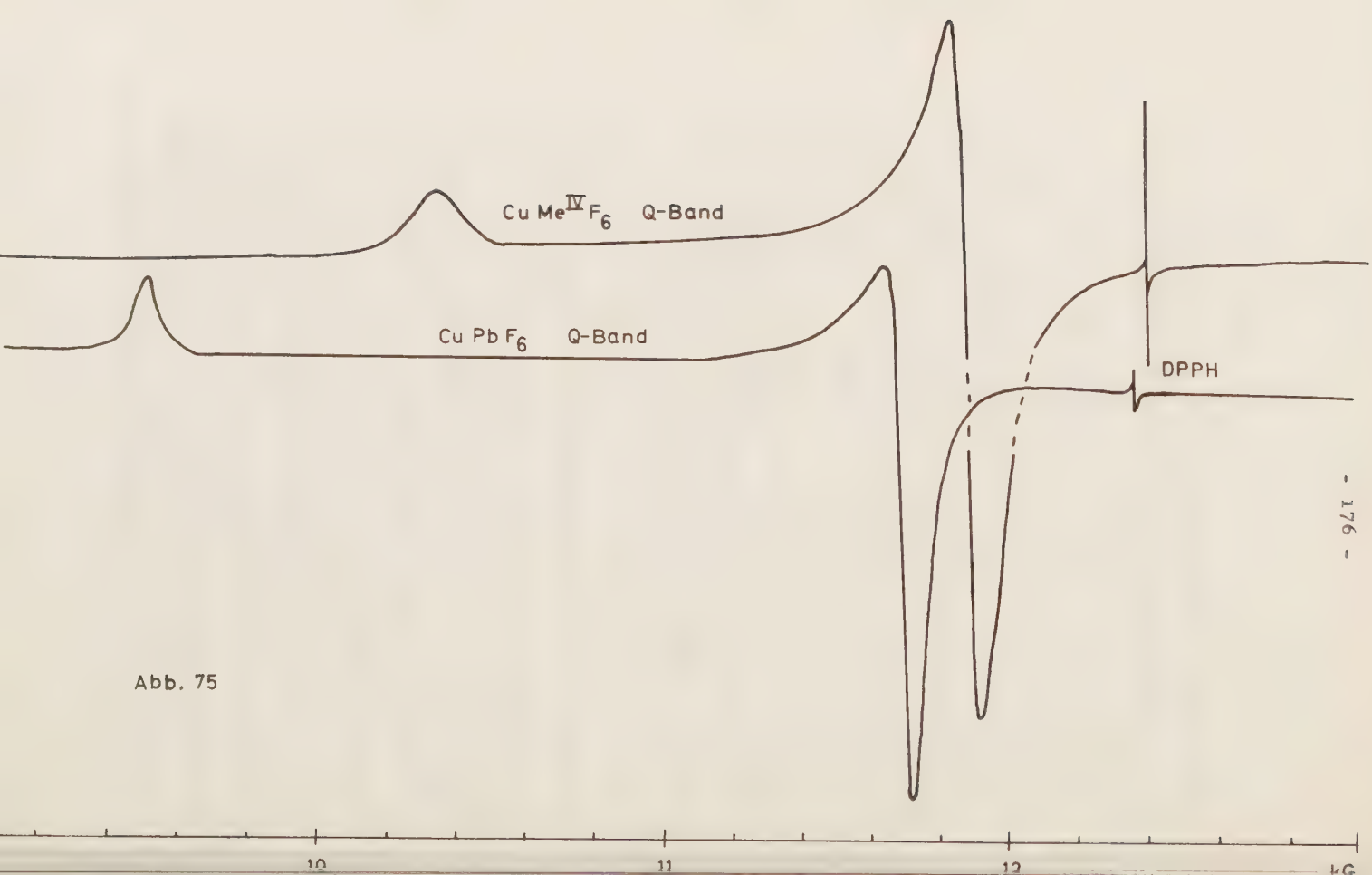


Abb. 75

geweitete Oktaeder enthalten. Bei einer ferrodistortiven Ordnung sind alle Achsen der Jahn-Teller-verzerrten Polyeder parallel ausgerichtet und die Kristall-g-Werte stimmen mit den g-Werten isolierter $M^{II}F_6$- Einheiten überein. Im Gegensatz dazu ist die antiferrodistortive Ordnungsvariante in Strukturen mit eckenverknüpften Oktaedern durch ein c/a-Verhältnis < 1 gekennzeichnet. Die tetragonale c-Richtung wird ausschließlich durch kurze $M^{II}F$-Abstände bestimmt, während in der 001-Ebene lange und kurze $M^{II}F$-Abstände benachbarter Polyeder alternierend und - im Idealfall- senkrecht aufeinanderstehen.

Für die g-Tensoren des $CuPbF_6$ sollten nach diesen Überlegungen die bekannten Beziehungen für isolierte CuF_6- Oktaeder gelten (aus Gl.58a abgeleitet):

$$g_{II} = 2{,}002 + \frac{8\lambda_o k_{II}^2}{\Delta_2}$$
$$g_{\perp} = 2{,}002 + \frac{2\lambda_o k_{I}^2}{\Delta_3} \qquad (61)$$

Δ_2 und Δ_3 entsprechen Übergängen im Ligandenfeldspektrum. k_{II} und $k_{\perp}$ beschreiben die Kovalenz der Übergangsmetall-Ligand-Bindung [89].

Mit $\Delta_2 = 8000cm^{-1}$ und $\Delta_3 = 9500cm^{-1}$ (77K-Ligandenfeldspektrum) ergeben sich die Kovalenzfaktoren zu:

$$k_{II} = 0{,}85; \quad k_{\perp} = 0{,}81$$

(Die k-Faktoren bleiben auch dann anisotrop, wenn man zur Berechnung der g-Werte Beiträge 3.Ordnung berücksichtigt). Diese Werte sind charakteristisch für Cu^{2+}- Fluoride, $k_{II} >$

$k_\perp$ ist außerdem damit konsistent, daß in geweiteten Koordinationspolyedern out of plane π-Bindungen stärker sind als in plane π-Bindungen [9o].

Die in Tab.43 aufgelisteten g-Werte der anderen $CuMe^{IV}F_6$-Verbindungen führen bei gleicher Rechnung zu Kovalenzfaktoren um o,7. Diese Werte sind für das Cu^{2+}- Ion in F^--Umgebung viel zu klein und beschreiben für die Cu-F-Bindungen Kovalenzanteile, wie sie in dieser Größe erst bei den Ag^{2+}- Ionen zu erwarten sind [88]. Die zu kleinen g-Werte deuten auf elektronische Kopplungen als Folge einer kooperativen Jahn-Teller-Ordnung hin und entsprechen nicht mehr denen der Einzelpolyeder.

Die aus den k_{II}- und $k_\perp$- Werten des $CuPbF_6$ zu ermittelnden Größen:

$$u_{II} = \frac{k_{II}^2 . \lambda_o}{\Delta_2} = o,o75; \quad u_\perp = \frac{k_\perp^2 . \lambda_o}{\Delta_3} = o,o58 \qquad (62)$$

sollen im folgenden dazu dienen, bei den analogen $CuMe^{IV}F_6$-Verbindungen die experimentellen g-Werte zu interpretieren.

Die Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchung am $CuZrF_6$ bei Raumtemperatur (Kap.3.5.3) ergab als Strukturvorschlag eine trikline Elementarzelle (Z=2) mit zwei nichtäquivalenten Cu^{2+}- Plätzen, auf denen sich der F^-- Koordination eine orthorhombische Verzerrungskomponente überlagert.(Abb.76) Die über das DANFIG A-Programm berechneten Bindungsabstände, Bindungswinkel und Lageparameter der Ionen sind nicht sehr genau, da die Anpassung vom berechneten an den experimentellen Verlauf des Neutronenbeugungsdiagramms lediglich mit einer Profilgüte von R_p = 11% erfolgte. Daher

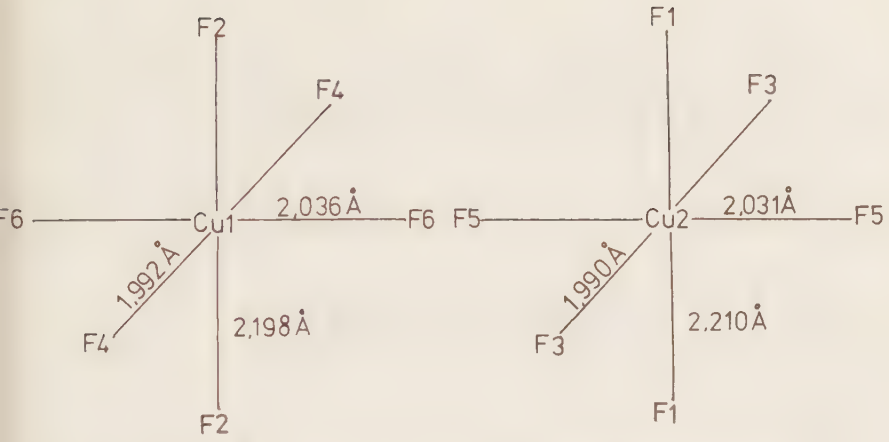


Abb.76: Cu-F-Bindungsabstände nach dem DANFIG A-Programm.

dienen die folgenden Überlegungen und Berechnungen mehr dazu, qualitative bis halbquantitative Aussagen über dieses Kristallsystem zu treffen.

Die Lageparameter des triklinen Systems (Z=2) wurden über die Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & -1/2 & 1 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \qquad (63)$$

in die der pseudotetragonalen Zelle mit Z=4 überführt. (Vgl.S.101). Mit Cu^{2+} in 0, 0, 0; Zr^{4+} in 0, 0, 1/2; ergeben sich folgende Fluorlagen:

Triklin (Z=2)			Pseudotetragonal (Z=4)[x]			
x		o,289	o,776	o,276	o,276	o,o76
y	F1	o,946	-o,o16	o,484	-o,o16	o,484
z		o,6o6	o,448	o,448	-o,o52	-o,o52
x		o,794	o,275	o,775	o,775	o,275
y	F2	o,445	-o,485	-o,o15	o,485	-o,o15
z		o,1o5	o,45o	o,45o	o,o5o	o,o5o
x		o,423	o,485	-o,o15	-o,o15	o,485
y	F3	o,339	o,25o	o,75o	o,25o	o,75o
z		o,631	o,527	o,527	o,o27	o,o27
x		o,921	o,486	-o,o14	-o,o14	o,486
y	F4	o,841	o,25o	o,75o	o,25o	o,75o
z		o,131	o,526	o,526	o,o26	o,o26
x		o,892	o,53o	o,o3o	o,o3o	o,53o
y	F5	o,442	-o,o5o	o,o45	-o,o5o	o,o45
z		o,617	o,755	o,755	o,255	o,255
x		o,393	o,531	o,o31	o,o31	o,531
y	F6	o,945	o,448	-o,o52	o,448	-o,o52
z		o,117	o,255	o,255	o,755	o,755

Tab.44: Lageparameter des $CuZrF_6$ bei Raumtemperatur.

x) je drei Lageparameter über Permutation: 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2;

Aus den Lageparametern ergibt sich das Bild einer ferrodistortiven Anordnung der CuF_6- Polyeder im Gitterverband. Abb.77 veranschaulicht die Anordnung der Oktaeder in der pseudotetragonalen Zelle mit (Z=4), sowie einer verkleinerten, innenzentrierten Zelle mit(Z=2),vgl.Abb.31 S.96.

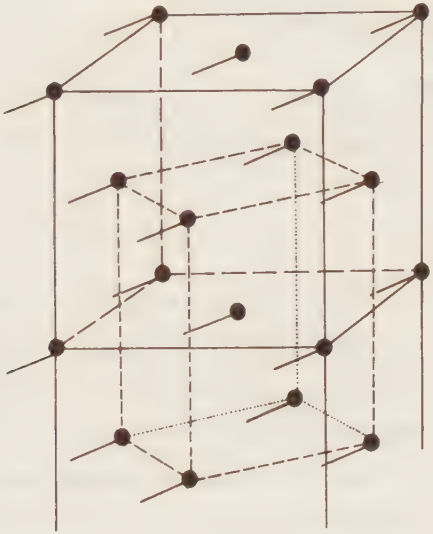


Abb.77: Elementarzellen des triklinen γ-$CuZrF_6$ - Ausrichtung der langen Cu-F-Achsen.

Das c/a < 1-Verhältnis der großen Zelle resultiert trotz ferrodistortiver Ordnung wie im folgenden ausgeführt wird. In Abb.78 wurden Bindungswinkel und M-F-Abstände entlang der drei kristallographischen Achsen eingetragen. Da in der c-Richtung neben den kleinsten Cu-F-Zr-Verknüpfungswinkeln nur kurze M-F-Abstände vorliegen, wird ein c/a < 1-Verhältnis gefunden.

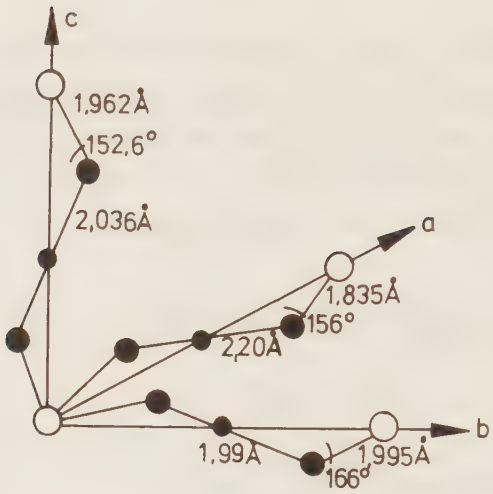


Abb.78: Bindungswinkel und Abstände im γ-$CuZrF_6$.

Im Vergleich mit $CuPbF_6$ sind die g-Werte der Elementarzelle des $CuZrF_6$ sowie der anderen $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen wesentlich kleiner (Tab.43). Da die Kovalenz der Cu-F-Bindungen in dieser Verbindungsklasse von gleicher Größe sein sollte und da anzunehmen ist, daß das Ausmaß der Verzerrungen der CuF_6- Oktaeder ebenfalls keine signifikanten Unterschiede aufweist, (vgl.die kaum variierende Aufspaltung der ^2E_g- Terme im Ligandenfeldspektrum), sollten die Unterschiede in den g-Faktoren die Folge einer kooperativen Kopplung der CuF_6- Polyeder im Kristallgitter sein.
In der Zelle des γ-$CuZrF_6$ liegen die kürzesten Cu-F-Abstände parallel zueinander und zwar angenähert in der c-Richtung der pseudotetragonalen Zelle, d.h. diesem Abstand entspricht der g_3-Wert von $2{,}09_5$ (Tab.43). Damit sind über das Gleichungssystem (59) die g-Tensoren der Einzeloktaeder zugänglich. Über

$$g_3 = g_z = 2{,}09_5 = 2{,}00_2 + 4u_\perp[1 - \cos\alpha]$$

folgte ein $\alpha = 53{,}2^\circ$, das nach $\alpha = \varphi \pm 180^\circ$ ein $\varphi \approx 233^\circ$ im Modell des "mexikanischen Hutes", einer orthorhombischen Lage des Minimums entsprechend, ergibt. Die weitere Rechnung nach (59) mit $\alpha \approx 53^\circ$ liefert über $u_{II} \approx u_x \approx u_y$ die Werte:

$$g_x = 2{,}18_2; \quad g_y = 2{,}59_9.$$

D.h. g-Werte tetragonal geweiteter Oktaeder vergleichen sich unter dem Einfluß orthorhombischer Überlagerungen mit denen des $CuPbF_6$ wie folgt:

$$g_{II} \approx 2{,}60 \rightarrow g_y \approx 2{,}60$$

$$g_\perp \approx 2{,}12 \rightarrow \begin{matrix} g_x \approx 2{,}18 \\ g_z \approx 2{,}09 \end{matrix}$$

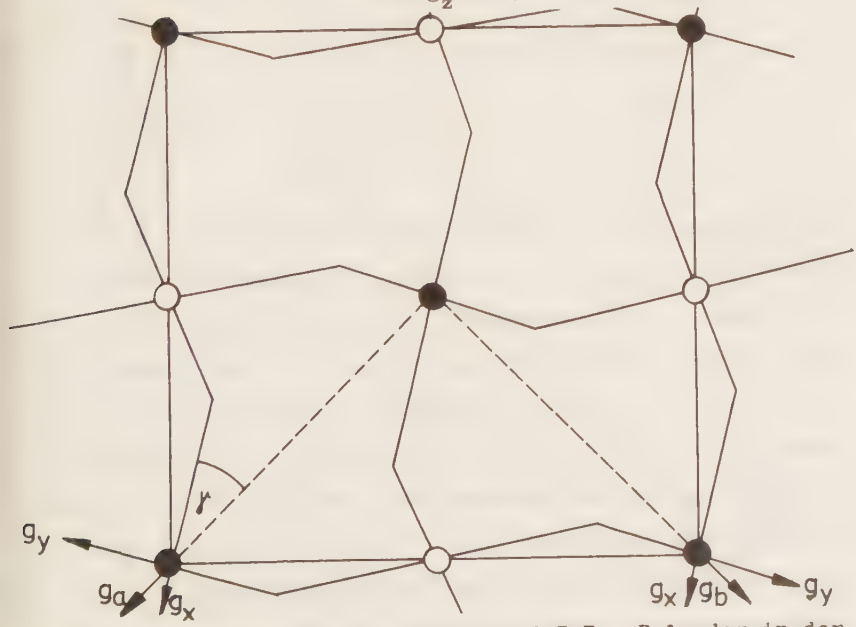


Abb.79: Verknüpfung der CuF_6- und ZrF_6- Polyeder in der pseudotetragonalen Zelle.

In Abb.79 wurde die Lage der CuF_6- und ZrF_6- Polyeder in der 001-Ebene der pseudotetragonalen Zelle (Z=4) dargestellt. Die 001-Ebene der kleineren innenzentrierten Zelle (Z=2) wurde gestrichelt skizziert. Der g-Tensor orientiert sich in dieser Ebene an der pseudotetragonalen Zelle und zwar an den 45°-Richtungen in dieser Zelle (Abb.79). Da die Unterschiede in den Cu^{2+}- Punktlagen nicht signifikant sind, d.h. eine ferrodistortive Ordnung vorliegt, kann unter der Voraussetzung kooperativer Kopplungen der CuF_6-Polyeder in der Ebene ac über das Gleichungssystem (60) eine Anpassung an die experimentellen g-Werte vorgenommen werden.

$$g(IIa) = (\sin^2\gamma g_x^2 + \cos^2\gamma g_y^2)^{1/2}$$

$$g(IIa) = 2,35 \qquad (exp.\ 2,33) \qquad g_x = 2,18$$

$$g(IIb) = (\cos^2\gamma g_x^2 + \sin^2\gamma g_y^2)^{1/2} \qquad g_y = 2,60$$

$$g(IIb) = 2,45 \qquad (exp.\ 2,43) \qquad \gamma = 38^\circ$$

$$g(IIc) = 2,09_5 \qquad (exp.\ 2,09_5)$$

Der Übergang in die trigonale β-Phase des $CuZrF_6$, in der alle bisher dargestellten $CuMe^{IV}F_6$- Verbindungen existent sind, könnte durch eine statistische Verteilung der langen CuF - Achsen in der 001-Ebene verursacht werden. Dies hätte ein γ von 45° zur Folge und nach dem Gleichungssystem (60) würde $g_a = g_b$, also einem EPR-Spektrum mit nur 2 Signalen entsprechend. Die EPR-Spektren der $CuMe^{IV}F_6$- Phasen zeigen in der Tat nur 2 Signale. Die in den Abbildungen 80 bis 82 dargestellten EPR-Spektren des $CuZrF_6$ stellen die Temperaturabhängigkeit der Signallagen dar. Für die Interpreta-

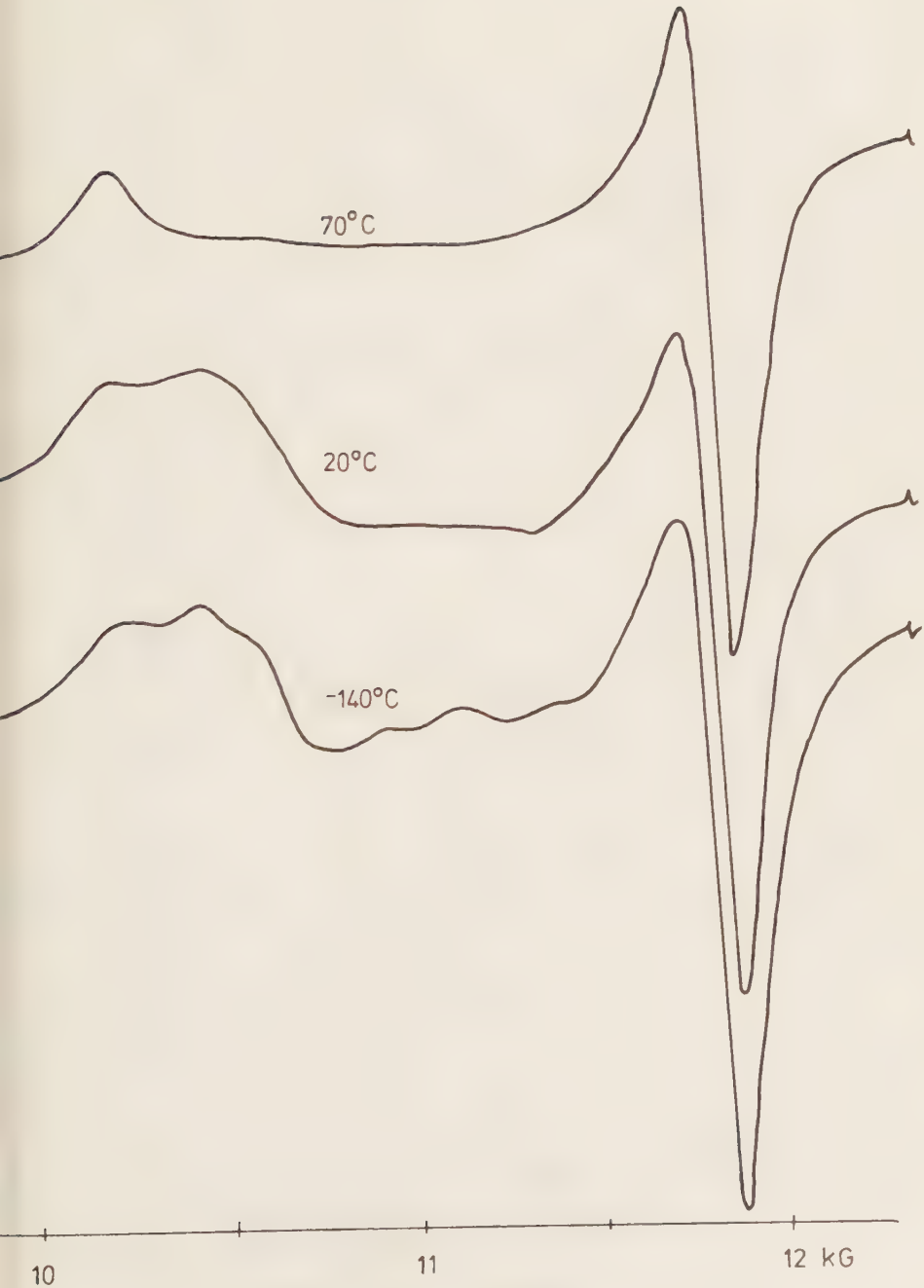


Abb.80: $CuZrF_6$ Q-Band

Abb.81: $CuZrF_6$ Q - Band

D

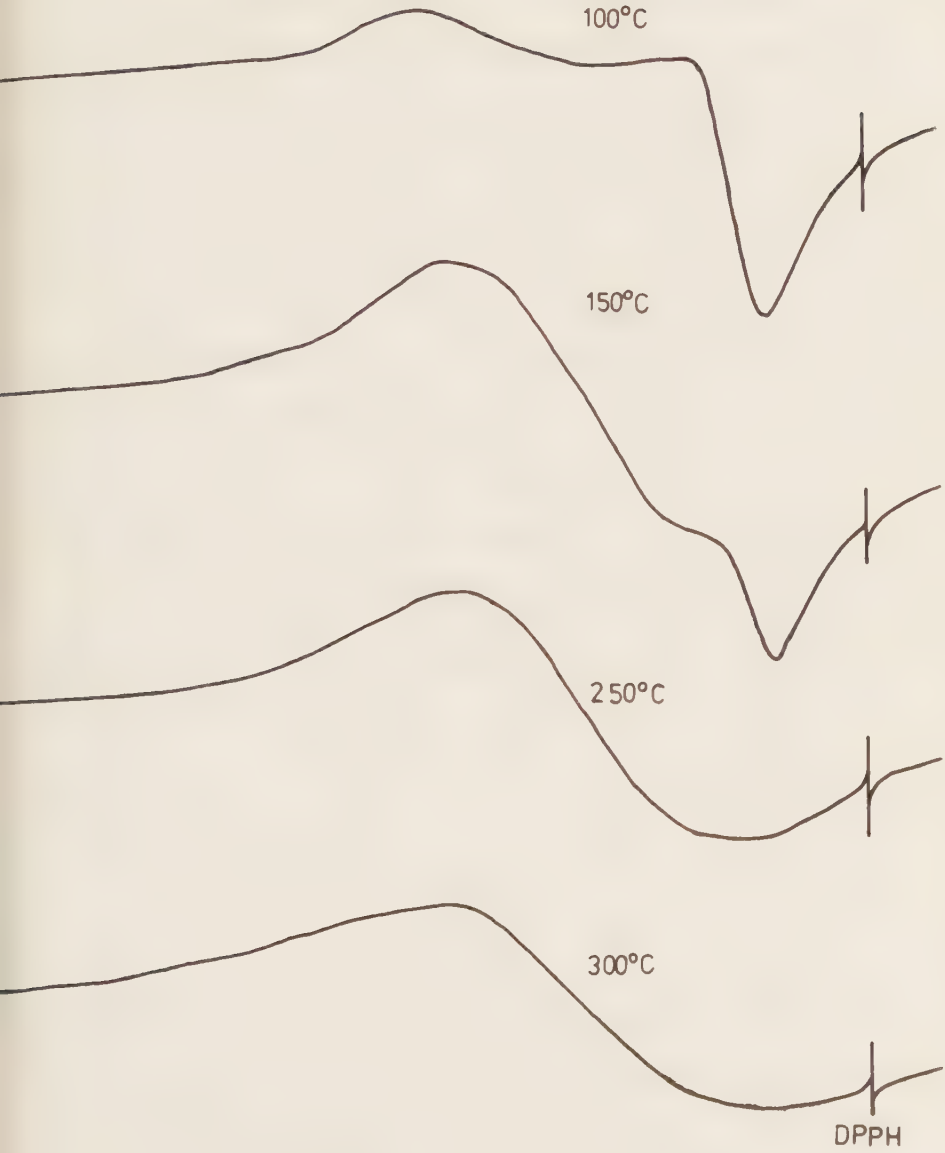


Abb. 82: $CuZrF_6$ X-Band

tation der g-Werte der γ-Modifikation des $CuZrF_6$ wurde das Raumtemperatur EPR-Spektrum verwendet. Dabei fällt auf, daß Signalbreite und Intensität nicht unbedingt dem idealen Bild orthorhombischer Symmetrie entsprechen [91,92]. So sollte die Intensität von g_3 gleich oder größer als die von g_1 sein und g_3 selbst eine größere Signalbreite aufweisen. Ob die im Fall des $CuZrF_6$ wesentlich geringere orthorhombische Komponente als z.B. beim Ba_2CuF_6 [91] bzw. $Sr_2(Ba_2)Cu(OH)_6$ [92] oder die durch die Messung am polykristallinen Pulver [93] vorliegende Statistik der elongierten Oktaeder einen solchen Effekt hervorrufen können, soll in einer dieser Arbeit folgenden Einkristalluntersuchung am $CuZrF_6$ entschieden werden. Erste Messungen der Abhängigkeit der EPR-Lagen vom Winkel des g-Tensors zur Magnetfeldrichtung an Einkristallen ergaben eine Änderung der Signalintensitäten und Breiten im Sinne des orthorhombischen Bildes (Abb.83).

Abschließend soll der Ablauf der röntgenographisch ermittelten Phasenübergänge:

$$\underset{\text{triklin}}{\gamma\text{-}CuZrF_6} \xrightarrow{80\,^{\circ}C} \underset{\text{trigonal}}{\beta\text{-}CuZrF_6} \xrightarrow{110\,^{\circ}C} \underset{\text{kubisch}}{\alpha\text{-}CuZrF_6}$$

mit den EPR-Spektren bei variablen Temperaturen verglichen werden (Q- und X-Band-Messungen). Der Übergang von orthorhombischen Signalen (trikline γ-Modifikation) zu solchen, die einer Statistik in der 001-Ebene entsprechen (β-Modifikation), liegt übereinstimmend mit den Röntgenaufnahmen bei ≈ 80 °C. Die Größe der g-Faktoren von $g_1 = 2{,}43$ und $g_3 = 2{,}09$ sowie die Ligandenfeldbanden sprechen für eine

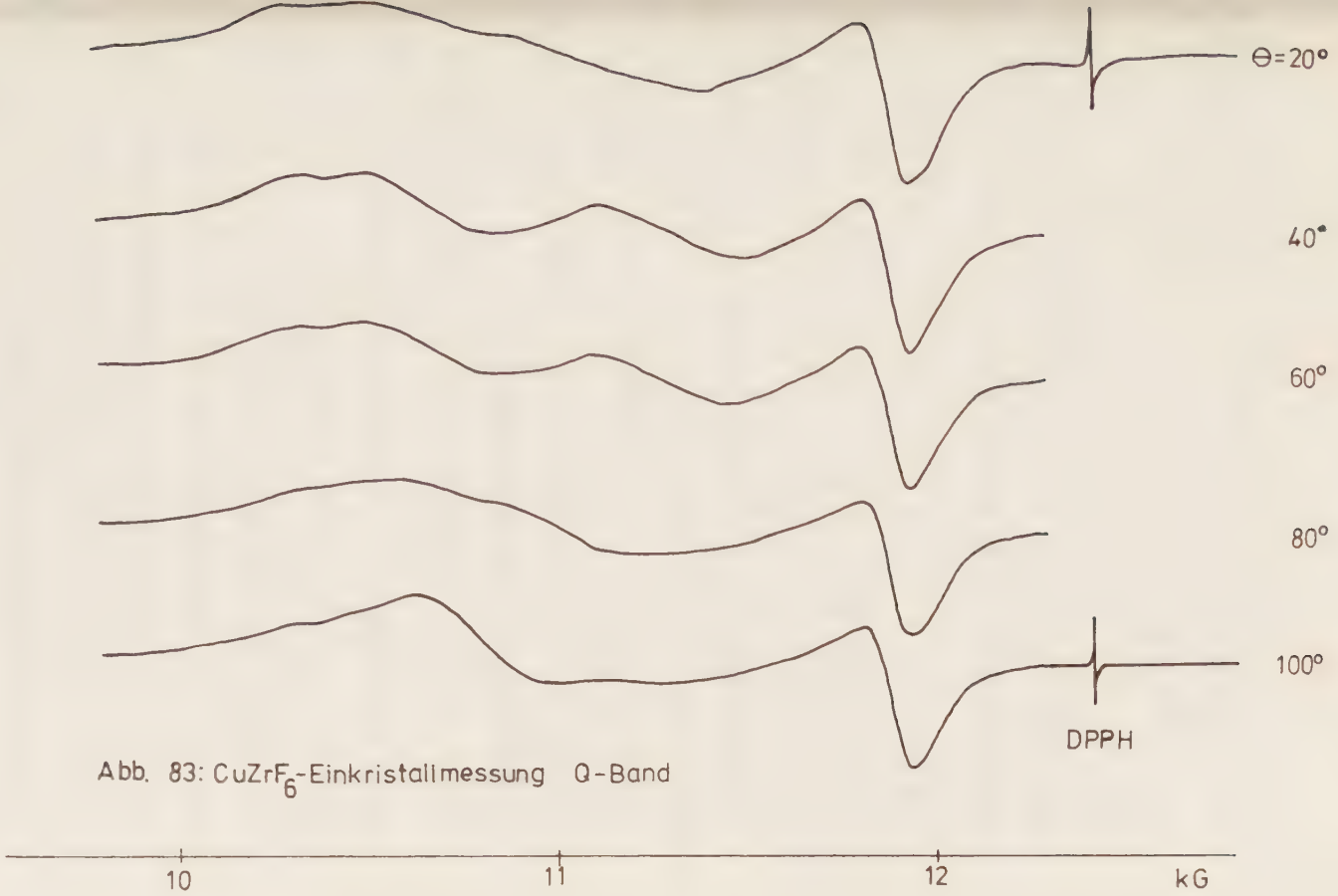


Abb. 83: $CuZrF_6$-Einkristallmessung Q-Band

ähnliche Verzerrung der CuF_6- Polyeder in der γ- und in der β-Phase. Das Zwischensignal bei $g_2 = 2,33$ verliert bei steigender Temperatur bis 8o°C kontinuierlich an Intensität, es wird kein abrupter Phasensprung beobachtet. Dieser Ablauf deutet auf einen Phasenübergang 2.Ordnung hin. Dies entspräche der geforderten Ober-Untergruppenbeziehung bei Phasenübergang $P\bar{1} \rightarrow R\bar{3}$ der triklinen in die trigonale Elementarzelle (Kap.3.5.3) [54].

Im Bereich von 8o - 11o°C (β-$CuZrF_6$) wird nur das tetragonale Signal beobachtet, wie auch bei Cu(Ti, Sn, Hf)F_6- Verbindungen in ihren ebenfalls trigonalen Elementarzellen. Oberhalb 11o°C, der Übergangstemperatur der β-Phase in die kubische α-Modifikation (Tab.9), erfolgt eine kontinuierliche Veränderung der Signale. Während g_1 bis 185°C zu beobachten ist, erscheint mit steigender Temperatur ein an Intensität zunehmendes Signal bei $g \approx 2,25$, während g_3 bei 185°C nicht mehr beobachtet wird. Dieser experimentelle Befund ist wie folgt zu deuten:

offenbar sind oberhalb von $T_u(\beta \rightarrow \alpha)$ noch statisch verzerrte CuF_6- Polyeder vorhanden. Da die Struktur kubisch ist, müßten die Polyeder mit ihren langen Achsen statistisch zueinander orientiert sein. Langsam vollzieht sich der Übergang zu dynamisch verzerrten Polyedern, denen das isotrope Signal bei $g \approx 2,25$ zuzuordnen ist. Dieser Ablauf entspricht der Änderung der kubischen Gitterkonstanten innerhalb der α-Phase. So geht die Raumgruppe Fm3 mit steigender Temperatur bei ≈ 2oo°C in die Raumgruppe Fm3m über, in Übereinstimmung mit dem bei dieser Temperatur rein isotropen EPR-Signal. Dieses Signal entspricht in der Tat der

dynamischen Mittelung der g-Werte der tetragonal geweiteten Einzeloktaeder:

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{II} + 2g_{\perp}) = \frac{1}{3}(2{,}60 + 2.2{,}12) = 2{,}28$$

Zusammenfassend stellt sich das System der Phasenübergänge bei $CuZrF_6$ nach den Ergebnissen der EPR-Spektroskopie und der Neutronenbeugung, bezogen auf die Anordnung der CuF_6- Polyeder, folgendermaßen dar:

Phase:	triklin	$\xrightarrow{80\,^{\circ}C}$ [a]	trigonal	$\xrightarrow{110\,^{\circ}C}$ [b] kubisch	$\xrightarrow{200\,^{\circ}C}$ [b] kubisch
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		$R\bar{3}$	$Fm3$	$Fm3m$
Anordnung der CuF_6- Polyeder	: ferrodistortiv		"statistisch"	"statistisch" dynamisch	
Verzerrung der CuF_6- Polyeder	: tetragonal geweitet mit orthorhombischer Komponente				

[a] bzw. pseudotetragonal ($I4/m$)

[b] für den wiederum kontinuierlich ablaufenden Phasenübergang 2.Ordnung ist die Ober-Untergurppenbeziehung erfüllt (Kap.3.5.3).

6. Mößbauer-Spektroskopie

Zur Untersuchung wurden folgende Verbindungen ausgewählt:

I. $FeZrF_6$

II. $FeHfF_6$

III. $FeSnF_6$

IV. $^{57}Fe_{0,01}Cu_{0,99}ZrF_6$

V. $^{57}Fe_{0,01}Cr_{0,99}ZrF_6$

Sinn dieser Untersuchung war es, bei den stöchiometrischen Verbindungen Informationen über Symmetrie und Ausmaß der Deformationen der FeF_6- Oktaeder im hexagonalen $Fe(Sn,Hf,Zr)F_6$, sowie im kubischen Bereich der α-Modifikationen $Fe(Hf,Zr)F_6$ zu erhalten.
Bei den dotierten Cu^{2+}- und Cr^{2+}- Verbindungen sollten mittels der $^{57}Fe^{2+}$- Sonde Informationen über die Jahn-Teller-induzierten Phasenübergänge gefunden werden.
Abgeschlossen und ausgewertet wurde bisher die Meßreihe am $FeZrF_6$. [x] Außerdem liegen die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Quadrupolaufspaltungen der zwei dotierten Verbindungen vor. Der unterschiedliche Verlauf der beiden Meßkurven im letzteren Fall soll zur qualitativen Interpretation der röntgenographisch voneinander abweichenden Phasenübergänge des $CuZrF_6$ bzw. $CrZrF_6$ dienen.

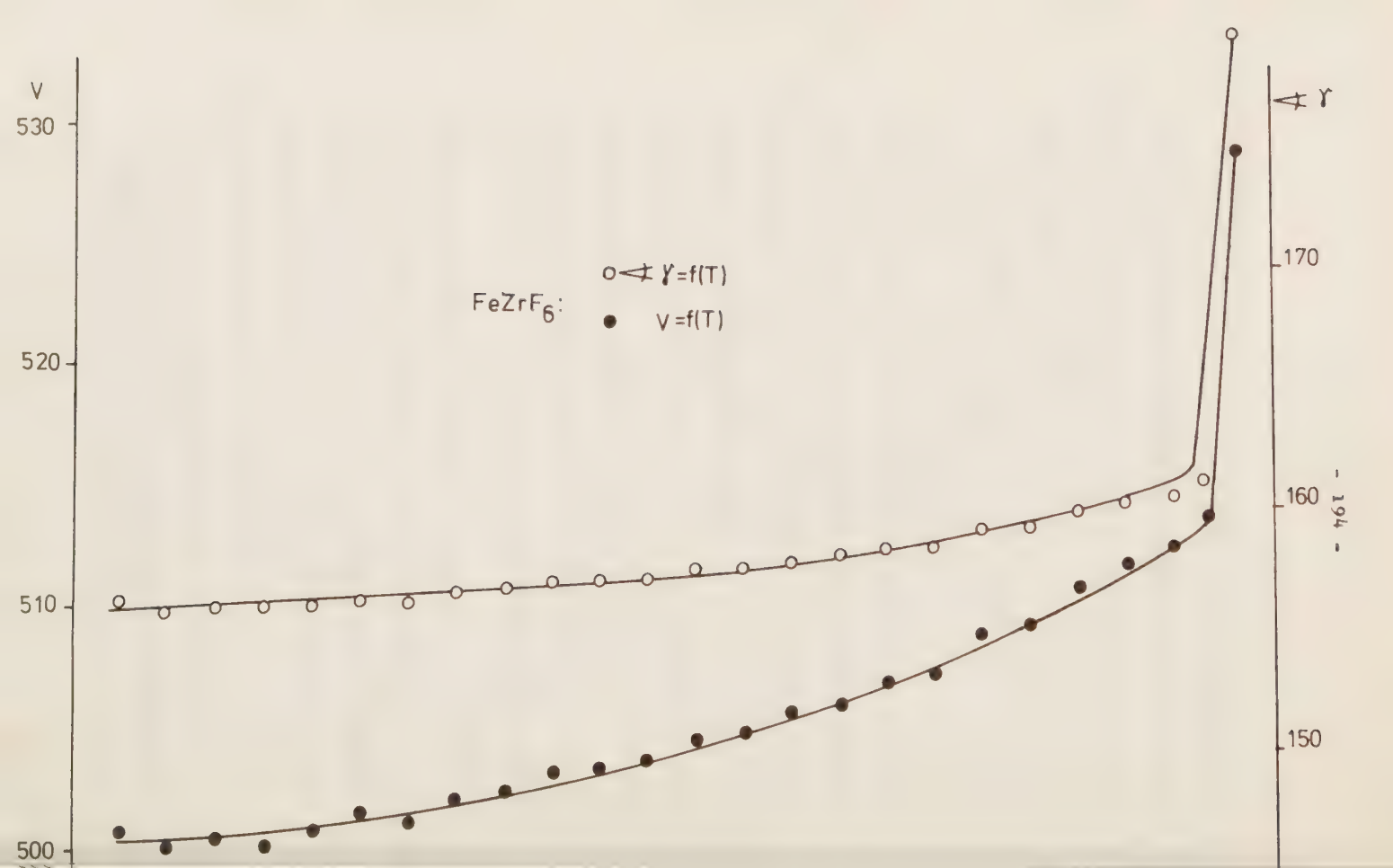
x) An dieser Stelle möchte ich den Herren Dr.J.Pebler und K.Schmidt für die Interpretation der Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie herzlich danken.

6.1. Die Untersuchung des $FeZrF_6$.

Der bei $208^{+}_{-}5K$ gefundene Phasenübergang kubisch → trigonal (Kap.3.3) führte zu einer Struktur mit stark geschrumpftem Elementarzellenvolumen und nichtlinearen Fe^{II}-F-Zr^{IV}-Bindungswinkeln. Die in Abb.84 gezeigte Abhängigkeit der geometrischen Größen V_h^x und γ von der Temperatur macht deutlich ($V_h^x = 2a_h^2.c_h.3^{1/2}$), daß die am Phasenübergang sprunghaft erfolgende Verkleinerung des Elementarzellenvolumens und des Bindungswinkels sich unterhalb der Übergangstemperatur noch merklich fortsetzt.(Die Berechnung der hexagonalen Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur befindet sich im Anhang.) Die Verkleinerung des Elementarzellenvolumens erfolgt über eine geringfügige Verlängerung der c_h- bei gleichzeitiger starker Verkürzung der hexagonalen a_h-Achse. Dies führt zu der Aussage, daß die FeF_6- und ZrF_6- Polyeder trigonal geweitet sind (D_{3d}-Symmetrie, $\alpha < 54^{\circ}44'$; α = Winkel zwischen der 3-zähligen Oktaederachse und den $M^{II(IV)}$-F- Bindungsrichtungen).

Im Ligandenfeldspektrum des $FeZrF_6$ (Abb.85) ist der angeregte ^5E_g-Zustand bei R.T. um $1800cm^{-1}$ und bei 4,2K um $1300cm^{-1}$ aufgespalten. Da eine trigonale Verzerrung der FeF_6- Oktaeder nicht die Ursache der Aufhebung der Bahnentartung des ^5E_g-Terms sein kann, muß eine zusätzliche Jahn-Teller-induzierte tetragonale Ligandenfeldkomponente im angeregten Zustand angenommen werden.

Der Mößbauer-Effekt [94] an $^{57}Fe^{2+}$ in $FeZrF_6$ wurde relativ gegen eine 1omCi $^{57}Co(Pd)$-Quelle (T = 296K) bestimmt.


V
530
520
510
500
γ
170
160
150
FeZrF6:
γ=f(T)
V=f(T)

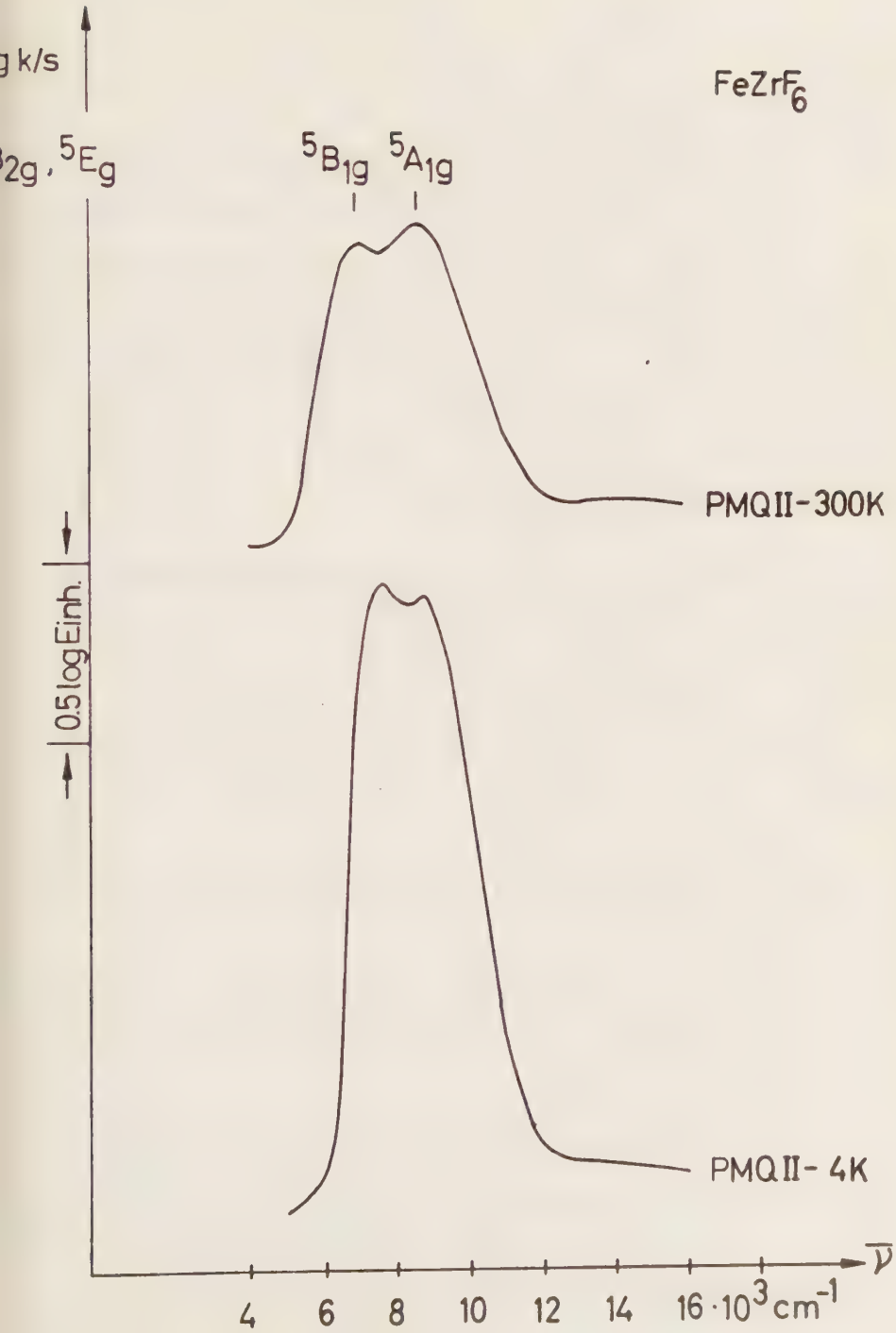

g k/s
^{3}2g, ^{5}Eg
$^5B_{1g}$ $^5A_{1g}$
$FeZrF_6$
PMQII-300K
0.5 log Einh.
PMQII-4K
$\bar{\nu}$
4 6 8 10 12 14 16·10^{3}cm^{-1}

Abb.85

Der apparative Aufbau findet sich unter [95]. Abb.86 zeigt eine Auswahl der Möβbauerspektren. Der bei Raumtemperatur ermittelte Wert der Isomerieverschiebung $\delta = 1{,}25o(8)\,mms^{-1}$ zeigt, daβ das Fe^{2+}- Ion im $FeZrF_6$ eine high-spin-Konfiguration besitzt. Der Vergleich mit der Isomerieverschiebung des FeF_2: $1{,}19\,mms^{-1}$ [96] - mittlerer Fe-F-Abstand: 2,o8Å - belegt, das Fe^{2+} im $FeZrF_6$ (FeF-Abstand: 2,o5Å) stark ionisch gebunden vorliegt.
Der Verlauf der $^{57}Fe^{2+}$- Quadrupolaufspaltung ΔE^Q in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb.87) legt die Unterscheidung zweier Temperaturbereiche nahe:

I. bei $T \geq 212{,}3K$ zeigt die Absorptionslinie im Möβbauer-Spektrum keine Verbreiterung mehr ($\Delta E^Q = 0$).
Diese Temperatur entspricht der bei $2o8 \pm 5K$ röntgenographisch bestimmten Phasenübergangstemperatur.

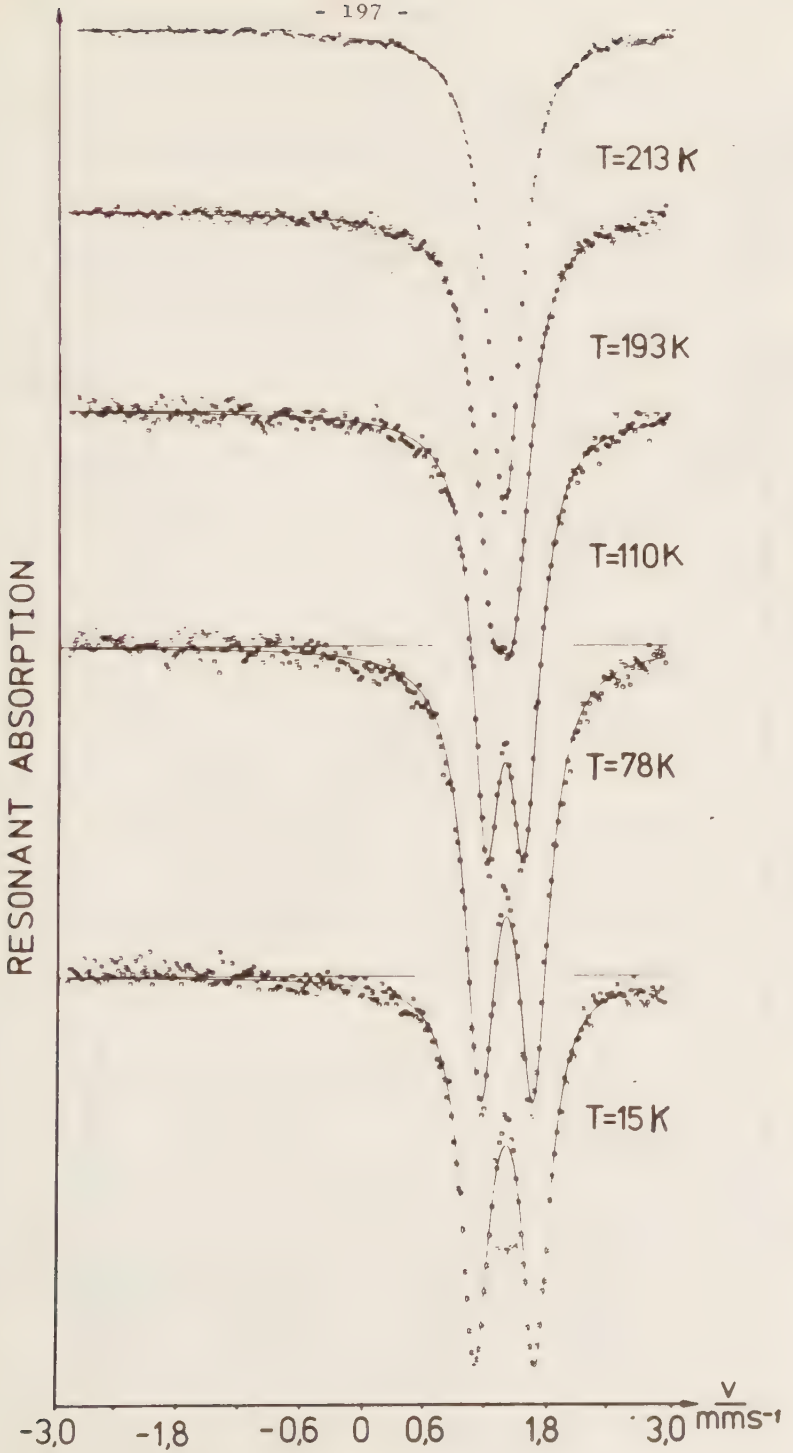
II. Bei $T \leq 212{,}3K$ wird eine $^{57}Fe^{2+}$- Quadrupolaufspaltung gemäβ $\Delta E^Q \neq 0$ gefunden, die mit abnehmender Temperatur merklich zunimmt.

Der Verlauf der Meβkurve unterhalb T_u kann in drei Teile untergliedert werden:

I. in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs im Bereich $2o5K \leq T \leq T_u$ fällt die Quadrupolaufspaltung steil auf $\Delta E^Q = 0$ ab.

II. Im Zwischenbereich $2o5K > T > 5oK$ nimmt die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q mit fallender Temperatur linear zu.

III. Bei $T \leq 5oK$ nimmt ΔE^Q mit abnehmender Temperatur exponentiell zu, ein für Fe^{2+}- Verbindungen mit high-spin-Konfiguration häufig beobachtetes Verhalten.


T=213 K
T=193 K
T=110 K
T=78 K
T=15 K
RESONANT ABSORPTION
-3,0
-1,8
-0,6
0
0,6
1,8
3,0
v
mms⁻¹

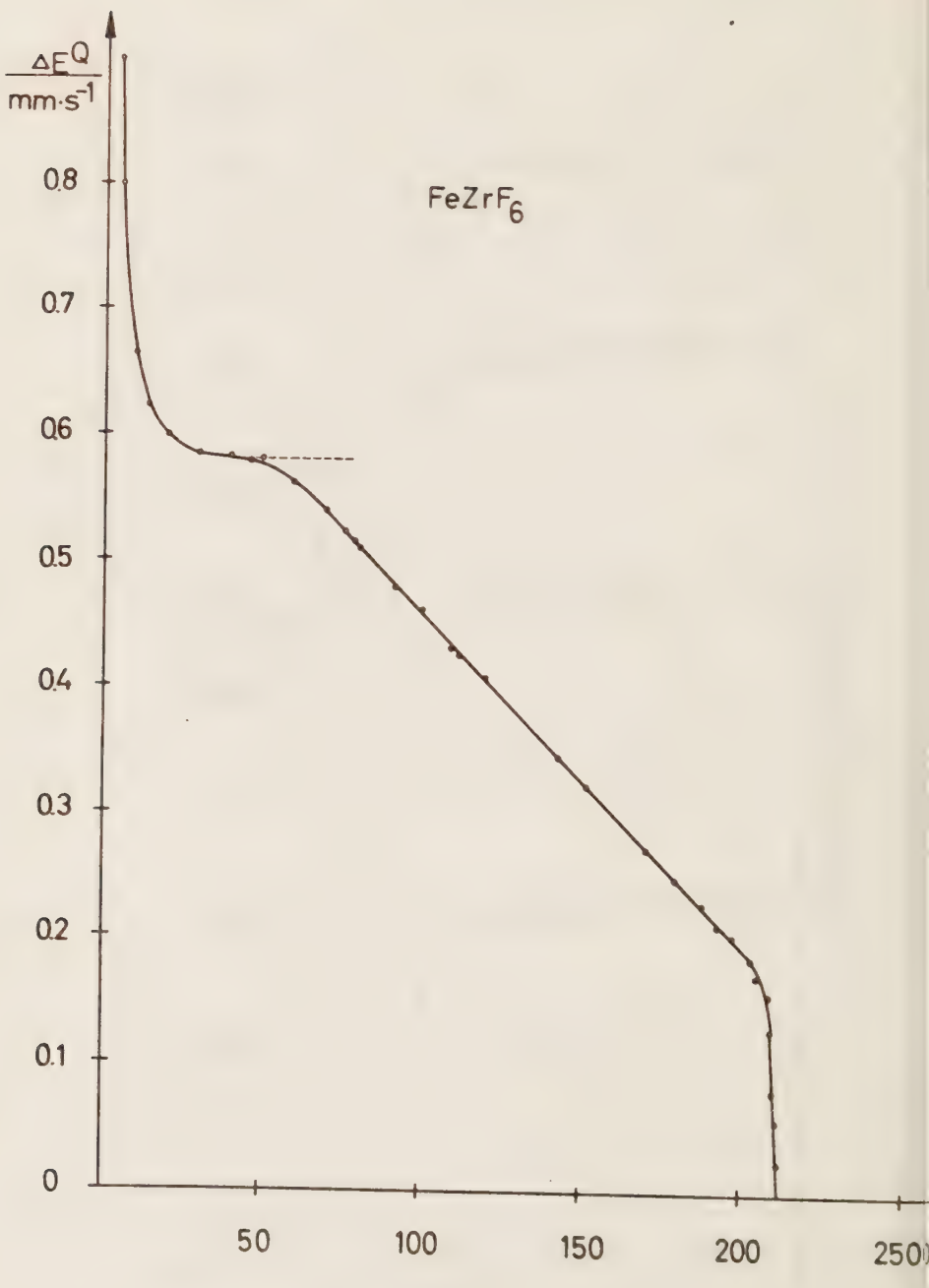


Abb.87

Die bei 4,2K gemessene Quadrupolaufspaltung ΔE^Q = o,9mms^{-1} liegt in der Größenordnung der ΔE^Q- Werte, die für das Fe^{2+}- Ion im $M^{II}TiO_3$- Ilmenitgitter gefunden wurden [97]. Im Ilmenitgitter überlagert sich den FeO_6- Oktaedern ebenfalls eine trigonale Feldkomponente, jedoch von der Symmetrie C_{3v}.

Diskussion:

Als allgemeine Beziehung für die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q ($^5T_{2g}$) gilt:

$$\Delta E^Q = \left| \frac{1}{2}e^2Q(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}\{(1 - R)q_{val} + (1 - \gamma_\infty)q_{Git}\} \right| \quad (64)$$

q_{val}, q_{Git} } elektrische Feldgradienten des Valenzelektronen - bzw. Gitterbeitrags, aus einem rein ionischen Kristallfelddefekt resultierend.

R, γ_∞ - Sternheimer Faktoren

Q - Quadrupolmoment des 14,4KeV-Niveaus des ^{57}Fe-Kerns.

Unter Vernachlässigung des Asymmetrieparameters und der Voraussetzung $(1 - R)q_{val} \gg (1 - \gamma_\infty)q_{Git}$ vereinfacht sich Gleichung (64) zu:

$$\Delta E^Q = \Delta E^Q_{val} = \frac{1}{2}e^2Q(1 - R)q_{val} \quad (65)$$

Der Einfluß der LS-Kopplung sowie einer axialen Ligandenfeldkomponente hebt die 15fache Entartung des $^5T_{2g}$- Grundterms des Fe^{2+}- Ions auf (Abb.88). Für diesen Fall läßt sich Gleichung (65) umformulieren [98]:

$$\Delta E^Q_{val} = \frac{2}{7}e^2Q(1 - R)\overline{r^{-3}}\frac{\alpha^2\lambda}{\lambda_o}F(\Delta_1, \alpha^2\lambda, T) \quad (66)$$

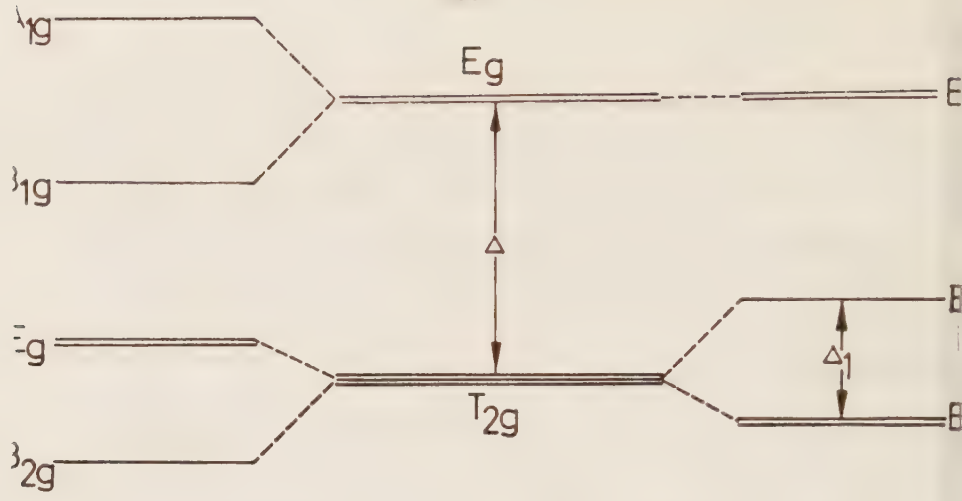
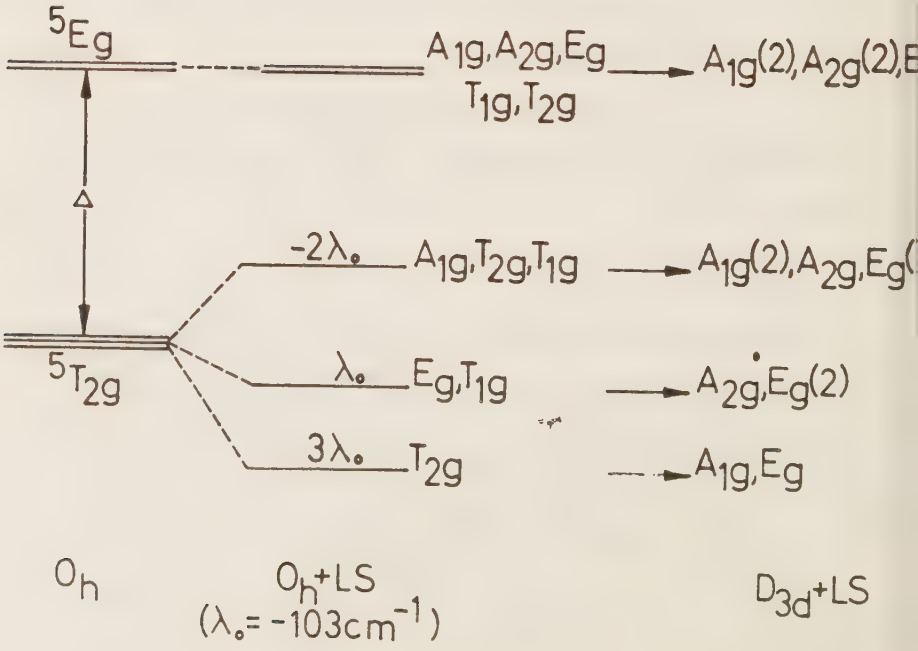

Eg
T2g
Δ
Δ1
D4h, Stauchung
Oh
D3d, Weitung

Abb. 88


5Eg
A1g, A2g, Eg
T1g, T2g
5T2g
-2λ₀
A1g, T2g, T1g
λ₀
Eg, T1g
3λ₀
T2g
A1g(2), A2g(2),
A1g(2), A2g, Eg(
A2g, Eg(2)
A1g, Eg
Oh
Oh+LS
(λ₀ = -103cm⁻¹)
D3d+LS

α = symmetriebestimmter Kovalenzfaktor

F = Ingallsfaktor [99], abhängig von Δ_1, LS-Kopplung und Temperatur.

Die Gleichung beinhaltet nun auch Kovalenz-Anteile der Fe-F-Bindung, die zur Reduktion des Bahndrehimpulses L, der LS-Kopplungskonstante (λ_o = 1o3cm^{-1}) und des Erwartungswertes des Ionenradius $\overline{r^{-3}}$ führen können.

$$\overline{r^n} = < R_{3d} \left| r^n \right| R_{3d} > \qquad (67)$$

Mit Gleichung (66) wurde versucht das experimentelle Verhalten der Quadrupolaufspaltung des $FeZrF_6$ unter der Voraussetzung $\Delta_1 \approx \lambda$ zu berechnen. Wie die Rechnung zeigte, kann nur der exponentielle Teil der Kurve $\Delta E^Q = f(T)$ im Bereich $T \leq 5oK$ gut angepaßt werden. Die beste Anpassung wurde dabei mit den Parametern $\alpha^2\lambda$ = -96cm^{-1} und Δ_1 =68cm^{-1} erzielt. Setzt man voraus, daß $\alpha^2\lambda$ über den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt, folgt für den linearen Teil des Kurvenverlaufs, daß der axiale Parameter bis etwa T_u mit steigender Temperatur abnimmt. Die Rechnung über Gleichung (66) ergab:

$$\Delta_1 = 68cm^{-1}(5oK) \quad \Delta_1 = 27cm^{-1}(21oK).$$

Eine Aussage über das Vorzeichen von Δ_1 konnte, da beide Vorzeichen im Bereich $4,2K \leq T \leq 5oK$ eine ähnlich gute Anpassung lieferten, nicht gemacht werden. Nach den geometrischen Modellvorstellungen (Kap.3.3.3), daß $c_h/a_h.6^{1/2}$- Verhältnisse > 1 eine trigonale Weitung (D_{3d}- Symmetrie) der $M^{II}F_6$- Oktaeder induzieren, erscheint es sinnvoll, einen positiven axialen Parameter Δ_1 vorauszusetzen, dem im Term-

schema des Fe^{2+}- Ions ein $^5E_g(^5T_{2g})$- Grundterm entspricht (Abb.88 oben).

Im folgenden soll über drei voneinander unabhängige Modelle die Größe der trigonalen Verzerrungen der FeF_6- Polyeder in Verbindung mit dem gefundenen Δ_1 bestimmt werden.

I. Unter Verwendung des ionischen Punktladungsmodells der Kristallfeldtheorie kann man über Δ_1 auf die trigonale Verzerrung der FeF_6- Oktaeder rückschließen. Die Aufspaltung des $^5T_{2g}$- Grundterms wird nach diesem Modell durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta_1 = 3D\sigma + \frac{2o}{3}D\tau = \frac{e^2}{21}\{27\frac{\overline{r^2}}{R^3}(3\cos^2\beta - 1) + 5\frac{\overline{r^4}}{R^5}(35\cos^4\beta - 3o\cos^2\beta + 3 + 7.2^{1/2}\sin^3\beta\cos\beta)\} \quad (68a)$$

β = Oktaederwinkel im verzerrten Oktaeder

$\beta_{okt} = 54^\circ 44'$ im unverzerrten Oktaeder

Bei nur sehr kleinen Verzerrungen vom Oktaederwinkel $\beta' = \beta - \beta_{okt}$ vereinfacht sich Gleichung (68a) zu:

$$\Delta_1 \approx -\frac{2}{7}.2^{1/2}e^2\sin\beta'\{9\frac{\overline{r^2}}{R^3} - 5\frac{\overline{r^4}}{R^5}\} \quad (68b)$$

Mit $\overline{r^2} = o,39o\text{Å}^2$ und $\overline{r^4} = o,3525\text{Å}^4$ [1oo] nach Gleichung (67), einem Fe-F-Abstand im $FeZrF_6$ von R=2,o5Å, $\Delta_1 = 68cm^{-1}$(5oK) und $\Delta_1 = 27cm^{-1}$(21oK), ergeben sich aus Gleichung (68b) folgende Abweichungen:

$\beta' = -o,23^\circ$(5oK); $\beta' = -o,o9^\circ$(21oK).

Diese Abweichungen entsprechen einer nur sehr kleinen trigonalen Weitung der FeF_6- Oktaeder im $FeZrF_6$.

Die berechneten Werte stellen allerdings, bedingt durch die Anwendung des ionischen Punktladungsmodells, nur eine halbquantitative Abschätzung dar.

II. Eine ähnliche Rechnung läßt sich bei Anwendung des Angular-Overlap-Modells durchführen [1o1]. Unter der Voraussetzung $\beta' \ll \beta_{okt}$ folgt über die β'-Abhängigkeit von Δ_1:

$$\Delta_1 = -\ 6.2^{1/2} e_\pi \sin\beta' \qquad (69)$$

$e_\lambda = K_\lambda . S_\lambda^2$ ($\lambda = \sigma,\pi$): Energieparameter; zum Quadrat der Standardüberlappungsintegrale proportionale Bindungsparameter, die die σ- und π- Bindungsanteile der Fe-F-Bindung beschreiben.

Mit den Überlappungsintegralen S_σ = o,o948, S_π = o,o518 (für Fe-F = 2,o5Å), $K_\sigma \approx$ o,8.1o^{6}cm^{-1} und $K_\pi \approx$ 1,2.1o^{6}cm^{-1} errechnen sich die Energieparameter zu:

$$e_\sigma = 719ocm^{-1}; \quad e_\pi = 332ocm^{-1}.$$

Da der daraus nach:

$$\Delta = 3e_\sigma - 4e_\pi = 87oocm^{-1}$$

resultierende Ligandenfeldparameter sich dem experimentellen Δ mit 8oooocm^{-1} zufriedenstellend annähert, können die Oktaederwinkelabweichungen über Gleichung (69) berechnet werden:

$$5oK: \Delta_1 = 68cm^{-1} \rightarrow \beta' = -\ o,14^\circ$$
$$21oK: \Delta_1 = 27cm^{-1} \rightarrow \beta' = -\ o,o6^\circ$$

III. Die bereits in Kap.3.3.3 abgeleitete Beziehung:

$$\cos\beta = \frac{c_h}{3.a_k}$$

ermöglicht es, aus der hexagonalen c_h-Achse und der kubischen Gitterkonstante a_k bzw. der entsprechenden Ionenradiensumme den Oktaederwinkel β abzuschätzen. Für a_k=8,o88Å (T_u) und $c_h \cdot 3^{1/2}$ = 8,13Å(8oK) ergibt sich β = 54,5o° (β' = - o,23° → Δ_1 = 6ocm^{-1} bei 8oK). Dieses Ergebnis ist in der Größenordnung in Übereinstimmung mit dem des Punktladungs- sowie des Angular-Overlap-Modells.

Alle drei Rechnungen ergeben übereinstimmend eine nur sehr kleine trigonale Weitung der FeF_6- Oktaeder. Dieser Weitung entspricht im Termschema des Fe^{2+}- Ions (Abb. 88 ,oben) ein durch die D_{3d}- Symmetrie erzeugter $^5E_g(^5T_{2g})$- Grundterm, der im Ligandenfeldspektrum (Abb. 85) deutlich aufgespalten ist. Da der mößbauerspektroskopisch gefundene kleine axiale Ligandenfeldparameter Δ_1 das Vorliegen einer statischen tetragonalen Jahn-Teller-Verzerrung der FeF_6-Oktaeder ausschließt, spricht die Aufspaltung des ^5E_g-Terms im Ligandenfeldspektrum für einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt mit einer merklichen vibronischen Ankopplung an die E_g- Normalschwingung der FeF_6- Polyeder.

Die EPR-Spektren des $FeZrF_6$ (Abb.89) lieferten einen zusätzlichen Hinweis auf die Präsenz einer tetragonalen Jahn-Teller-Feldkomponente. Bei Raumtemperatur (kubische $FeZrF_6$- Phase) liegt ein breites isotropes Signal bei g=2,15 vor. Dieser nahe bei $g_o = 2,oo_2$ liegende Wert deutet auf eine vibronische Jahn-Teller-Kopplung hin, die stark gegenüber der LS-Wechselwirkung ist [1o2,1o3]. Bei Temperaturabsenkung verringerte sich die Intensität des Signals stark.

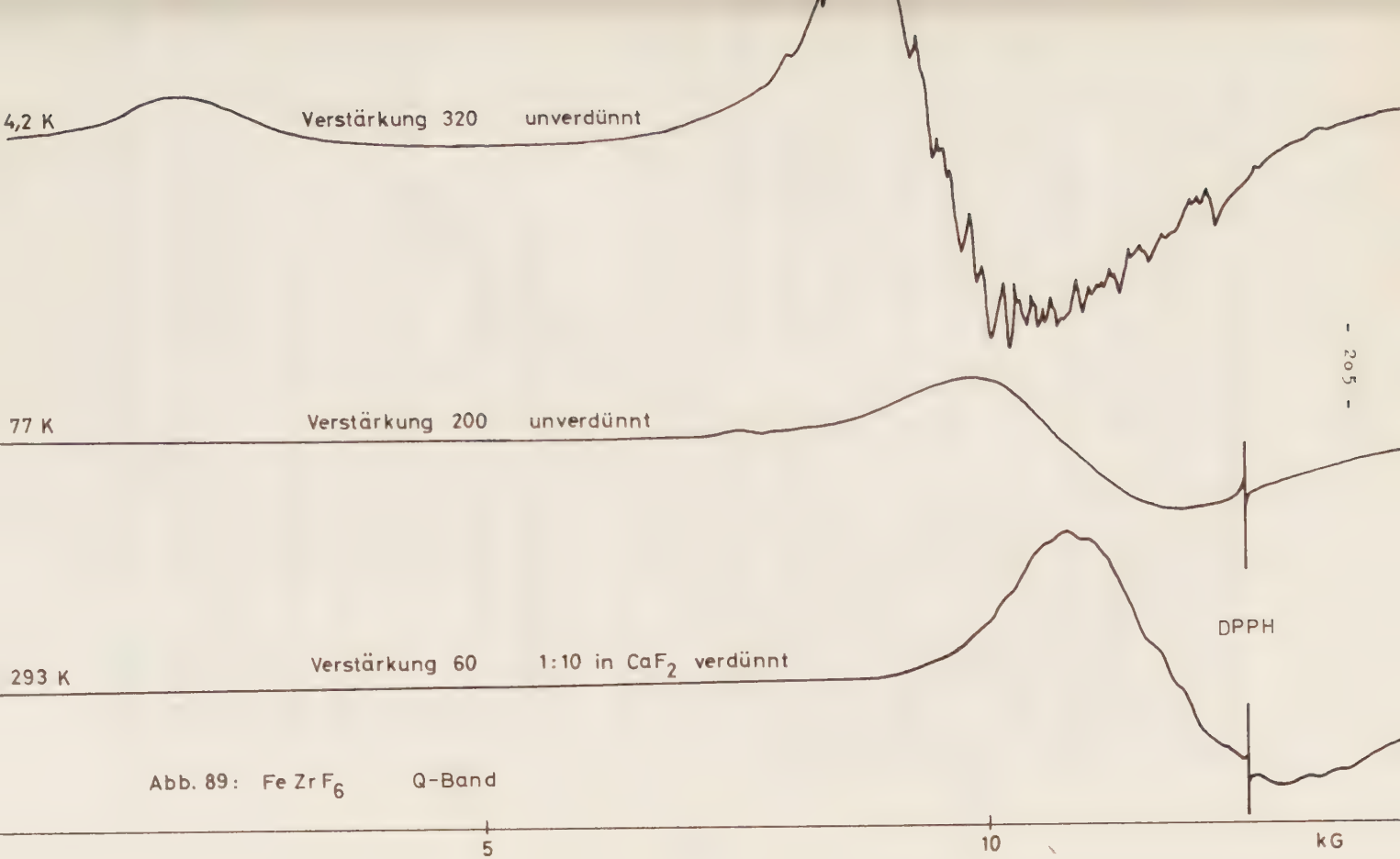


Abb. 89: $FeZrF_6$ Q-Band

Außerdem erfolgte eine Verschiebung der Signallage nach g = 2,27 bei 77K. Diese Verschiebung dürfte auf das Anwachsen von Δ_1 unterhalb T_u - zunehmende trigonale D_{3d}-Ligandenfeldkomponente - zurückzuführen sein, die im Gegensatz zur Jahn-Teller-Komponente ein Bahndublett als Grundterm zu stabilisieren sucht. Damit stimmt die weitere Signalverschiebung mit fallender Temperatur überein, (zunehmende trigonale Weitung der FeF_6- Polyeder), so daß schließlich bei 4,2K ein g ≈ 2,5 ermittelt wurde. Ein schwaches Zusatzsignal bei 4,2K von g ≈ 11 ist mit erwarteten Nullfeld-Aufspaltungseffekten vereinbar. Die Abnahme der Aufspaltung des ^5E_g- Terms im Ligandenfeldspektrum von $18oocm^{-1}$ (R.T.) auf $13oocm^{-1}$(4,2K) stimmt mit dem Argument einer stärker werdenden trigonalen und schwächer werdenden tetragonalen Ligandenfeldkomponente mit fallender Temperatur überein.

6.2. Die Untersuchung der dotierten Verbindungen $^{57}Fe_{o,ol}Cu_{o,99}ZrF_6$ und $^{57}Fe_{o,ol}Cr_{o,99}ZrF_6$.

Im Vergleich mit der Quadrupolaufspaltung ΔE^Q des $FeZrF_6$ sind die Quadrupolaufspaltungen des dotierten $CrZrF_6$ und $CuZrF_6$ erheblich größer (Abb. 9o), einem deutlichen statischen Jahn-Teller-Effekt entsprechend.
Der steile Abfall der Quadrupolaufspaltung bei $FeZrF_6$ im Bereich von T_u, der mit der sprunghaften Änderung des Volumens und des Bindungswinkels übereinstimmt (Abb.87), wird b den beiden dotierten Verbindungen nicht gefunden. Die beid

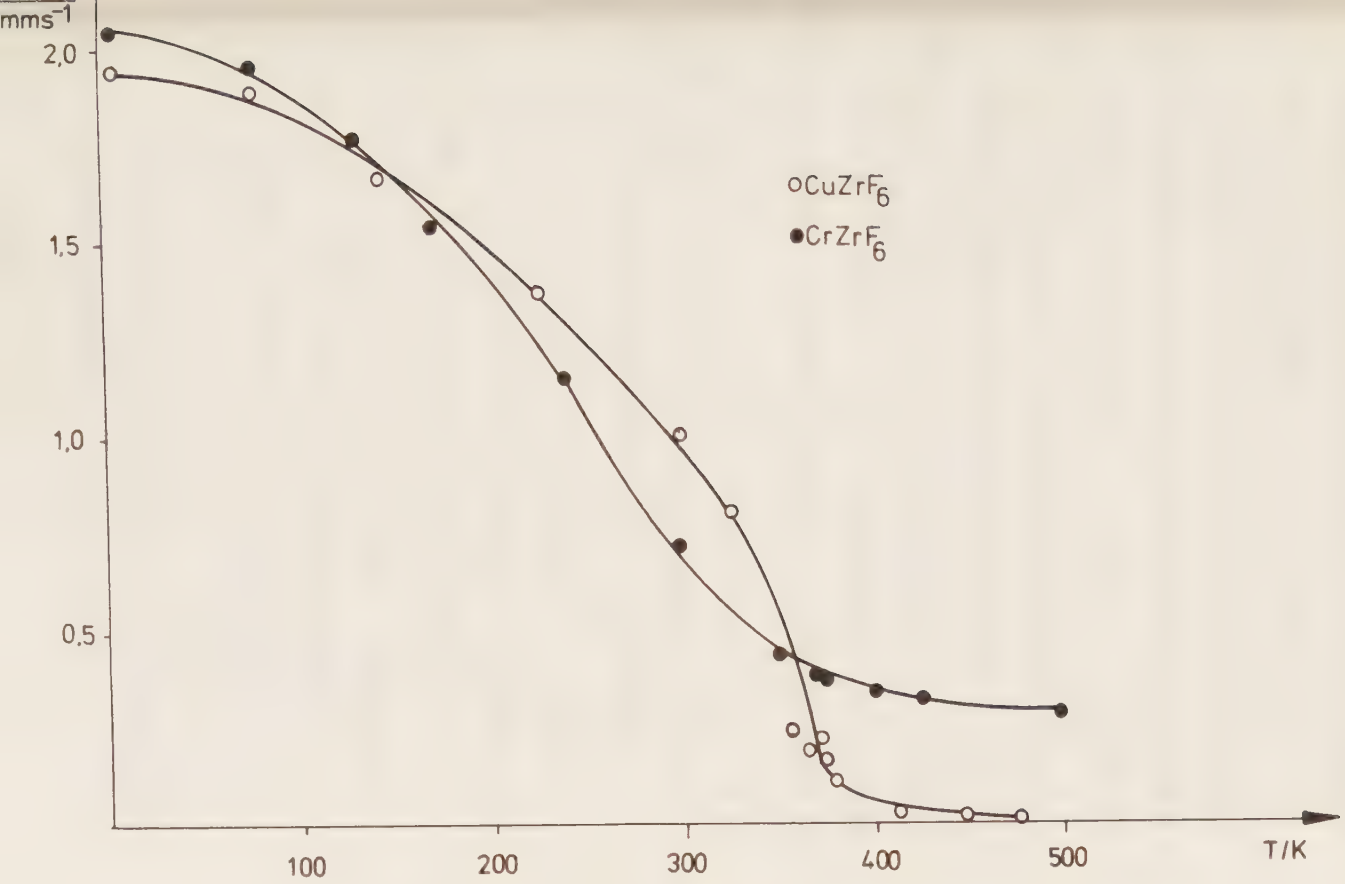


Abb 90

Meßkurven zeigen vielmehr nach einer in beiden Fällen ähnlich verlaufenden Abnahme von ΔE^Q bis ≈ 35oK eine asymptotische Annäherung von ΔE^Q an ≈ o,3mms^{-1}($CrZrF_6$) bzw. $\Delta E^Q \approx$ Omms^{-1}($CuZrF_6$). Dieser eher kontinuierliche Verlauf läßt sich mit Phasenübergängen 2.Ordnung korrelieren (vgl. EPR-Ergebnisse bei $CuZrF_6$). Aufgrund der bis ≈ 35oK ähnlich großen Quadrupolaufspaltung beider Verbindungen dürften die Jahn-Teller-Verzerrungen von vergleichbarem Ausmaß sein, (vgl.auch die Ligandenfeldspektren), doch folgt aus dem c/a-Verlauf, daß die Winkelungen zwischen den eckenverknüpften Oktaedern beim $CrZrF_6$ vergleichsweise größer sind (Kap.3.3.2; Abb.25a).

Folgende qualitative Aussagen erscheinen anhand der ΔE^Q=f(T)-Kurven möglich:

I. Bei T ≤ 15oK sind die Cr^{2+}- Oktaeder etwas stärker als die Cu^{2+}- Oktaeder verzerrt. In diesem Bereich läßt sich röntgenographisch eine trikline Gittersymmetrie (γ-Modifikation) vermuten, so daß analog zum Cu^{2+} geweitete Polyeder mit deutlicher orthorhombischer Komponente in ferrodistortiver Ordnung vorhanden sein sollten.
Über den Bereich 15oK ≤ T ≤ 32oK (δ-$CrZrF_6$; γ-$CuZrF_6$) ist im Moment noch keine Aussage möglich, da die Anpassung durch Ingalls-Kurven noch aussteht.

II. Im Übergangsbereich der γ → β-Phase (Cu^{2+}) deuten die Möβbauerspektren über eine vorliegende Statistik auf einen verzögerten Phasenverlauf hin, der den EPR-Spektren entspricht.

III. Im Bereich des β-α-Phasenübergangs wird beim Cu^{2+}- eine endliche Quadrupolaufspaltung beobachtet. Erst bei deut-

lich höherer Temperatur wird $\Delta E^Q = 0$. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem der EPR-Spektroskopie, die im Bereich der α-Phase einen mit steigender Temperatur kontinuierlichen Übergang von statisch verzerrten und statistisch orientierten zu dynamisch vorliegenden CuF_6- Polyedern belegt.

IV. Die Meßkurve des $CrZrF_6$ nähert sich mit steigender Temperatur asymptotisch einem endlichen $\Delta E^Q \approx 0{,}3 mms^{-1}$. Dieses ΔE^Q zeigt eine statische Verzerrung auch oberhalb des Phasenübergangs tetragonal → kubisch ($T_u = 393 \pm 5K$) an und schließt einen Übergang statisch → dynamisch bei den CrF_6- Oktaedern im erfaßten Meßbereich bis ≈ 500K aus.

7. Zusammenfassung

Die bei den $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen gefundenen Phasenübergänge wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben. In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Größe von M^{II}-und Me^{IV}- Ionen, sowie der Einfluß der Elektronenkonfiguration auf die Art der Phasenübergänge der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen untersucht (röntgenographische Pulveruntersuchung). Aussagen über die Symmetrie der MF_6- Polyeder in den verschiedenen Phasen konnten über spektroskopische Untersuchungsmethoden getroffen werden.

Die röntgenographische Untersuchung der $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen führte zu folgenden Ergebnissen:

I. $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen, die in der $BaSiF_6$-, LaF_3- und $RbPaF_6$- Struktur kristallisieren (S.53), zeigen keine Phasenübergänge im zugänglichen Temperaturbereich. Diese Kristallgitter zeichnen sich - neben einer hohen Packungsdichte - durch M^{II}- und z.T. Me^{IV}- Ionen mit Koordinationszahlen > 6 aus.

II. Verbindungen mit Jahn-Teller-stabilen M^{II}- Ionen, die in der $LiSbF_6$- bzw. ReO_3- Struktur mit 6er Koordination der Kationen kristallisieren, (Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}), zeigen in Kombination mit bestimmten Me^{IV}- Ionen (Zr, Hf, Sn, Ti, Ge) Phasenübergänge $LiSbF_6$ → geordnet ReO_3. Die ideale geordnete ReO_3- Struktur entspricht der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit M^{II}-F-Me^{IV}- Bindungswinkeln von 18o°. Eine weitere Möglichkeit eine geordnete ReO_3-Struktur mit seitlich der Elementarzellenkanten liegenden F^-- Ionen aufzustellen, ergibt sich in den nieder-

symmetrischen Raumgruppen $Fm\bar{3}$, $F\bar{4}3m$ und $F23$. Dabei ist die Phasenumwandlungstemperatur T_u mit der M^{II}-F-Me^{IV}-Bindungswinkelung - die wiederum von der Größe des M^{II}- und Me^{IV}-, sowie von der Elektronenkonfiguration des Me^{IV}- Ions abhängt, gekoppelt. So steigen die Übergangstemperaturen in der Sequenz:

d^n:	d^o	d^o	d^o	d^{10}	d^{10}
Me^{IV}:	Zr,	Hf,	Ti,	Sn,	Ge
$r_{Me^{IV}}$:	o,72Å,	o,71Å,	o,6o$_5$Å,	o,69Å,	o,54Å

Die Präferenz der d^o-konfigurierten Ionen zu großen Bindungswinkeln und damit niedrigen Übergangstemperaturen im Vergleich mit den d^{10}- Ionen entspricht dem bei oxidischen Elpasolithen und Perowskiten gefundenen analogen "π-Effekt".

Der Größeneinfluß des M^{II}- und Me^{IV}- Ions zeigt sich nicht nur in fallenden Übergangstemperaturen mit zunehmender Ionengröße, sondern auch in der Art des Phasenübergangs. Während kleinere M^{II}-(Ni, Cu, Co) bzw. Me^{IV}- Ionen (Sn, Ti, Ge) aus der für den $LiSbF_6$- Typ geltenden Raumgruppe $R\bar{3}$ nach $Fm\bar{3}$ mit M^{II}-F-Me^{IV}- Verknüpfungswinkeln < 18o° transformieren, die z.T. durch weitere Temperaturerhöhung in die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (γ = 18o°) übergehen, führt die Kombination großer M^{II}-(Fe, Mn) mit großen d^o-konfigurierten Me^{IV}- Ionen (Zr, Hf) zu einem unmittelbaren Übergang $R\bar{3} \rightarrow Fm\bar{3}m$ mit linearen Bindungsverhältnissen.

III. Die Jahn-Teller-instabilen Cu^{2+}- und Cr^{2+}- Ionen in den Fluorozirkonaten- bzw. Hafnaten führen zu Jahn-Teller-

modifizierten Phasenübergängen und sind demgemäß in drei Modifikationen existent.

So wandelt sich die kubische α-Modifikation des $CuHf(Zr)F_6$ in Fm3m mit fallender Temperatur (über Fm3) in die trigonale β-Phase vom $LiSbF_6$- Typ ($R\bar{3}$) und schließlich in das trikline γ-$CuZrF_6$ ($P\bar{1}$) um. Die für den Phasenübergang 2.Ordnung geforderte Ober-Untergruppenbeziehung der einzelnen Raumgruppen wird durch die röntgenographischen, die EPR-spektroskopischen (Cu^{2+})- und möß-bauerspektroskopischen (Cu^{2+}, Cr^{2+}) Ergebnisse bestätigt. Die Cr^{2+}- Verbindungen liegen bei tiefen Temperaturen ebenfalls in der triklinen γ-Phase vor, die in das tetragonale δ-$CrZr(Hf)F_6$- Gitter (I4/m) und schließlich in die kubische α-Phase (Fm3) übergeht.

IV. Phasenübergänge konnten über geeignete Mischkristallreihen auch bei R.T. gefunden werden. So ging in der Reihe $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$ mit abnehmendem Ni^{2+}- Gehalt die hexagonale $LiSbF_6$- in die kubische ReO_3- Struktur über.
In den Mischkristallreihen $CoSn_xZr_{1-x}F_6$ und $NiSn_xZr_{1-x}F_6$ wurde nachgewiesen, daß Volumen- und Bindungswinkeleffekte sich beim Austausch des Me^{IV}- Ions ($d^{10} \rightarrow d^0$) im Vergleich zu dem einer $Ni^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$- Substitution wie in der $Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$- Reihe drastisch erhöhen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Einfluß der M^{II}-bzw. Me^{IV}- Ionen auf die Phasenumwandlungstemperaturen der stöchiometrischen Verbindungen.

Die spektroskopischen Untersuchungen, sowie die Neutronenbeugungsuntersuchung am $CuZrF_6$, führten zu folgenden Aussagen über die Art der MF_6- Polyederverzerrung in ihren

verschiedenen Phasen.

I. $\underline{CuZrF_6}$: in der bei hohen Temperaturen vorliegenden Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ besitzen die CuF_6- Polyeder O_h- Symmetrie. Hier ist das EPR-Signal isotrop, einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt entsprechend. Die im Mößbauerspektrum beobachtete Quadrupolaufspaltung ist erwartungsgemäß Null. In der Raumgruppe $Fm\bar{3}$ belegt die EPR-Spektroskopie mit einem anisotropen Signal D_{4h}- Symmetrie (geweitet) der Polyeder, die auch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ erhalten bleibt. Erst in der triklinen Phase scheinen nach dem orthorhombischen EPR-Signal CuF_6- Oktaeder mit D_{2h}- Symmetrie vorzuliegen. Dieses Ergebnis entspricht den mittels der Neutronenbeugung ermittelten Daten.

II. $\underline{FeZrF_6}$: dem Phasenübergang $R\bar{3} \rightarrow Fm\bar{3}m$ läuft der Übergang von schwach trigonal geweiteten FeF_6- Polyedern mit D_{3d}- Symmetrie zu solchen mit kubischer O_h- Symmetrie parallel. Die trigonale Feldkomponente nimmt dabei mit fallender Temperatur zu, wie die Ergebnisse der Mößbauer- und auch der EPR-Spektroskopie belegen. Übereinstimmende Ergebnisse bezüglich des Ausmaßes der trigonalen Feldkomponente bei verschiedenen Temperaturen konnten bei Anwendung dreier voneinander unabhängiger Modelle:

- dem ionischen Punktladungsmodell -
- dem Angular-Overlap-Modell - und
- einem geometrischen Gittermodell -

gefunden werden. Die ligandenfeldspektroskopisch ermittelte dynamische, tetragonale Jahn-Teller-Komponente schließlich nimmt mit fallender Temperatur ab.

III. $\underline{NiMe^{IV}F_6}$: in den bei Raumtemperatur trigonal mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisierenden Verbindungen, konnten EPR-spektroskopisch über die Nullfeldaufspaltungen geringfügige trigonale Verzerrungen der NiF_6- Oktaeder gefunden werden. In der Sequenz

$$Me^{IV} = Zr, Hf, Ti, Sn, Pb$$

nimmt dabei die Größe der Nullfeldaufspaltung und damit Verzerrung erwartungsgemäß zu (geometrischer und elektronischer Effekt). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den zunehmenden reduzierten hexagonalen Achsenverhältnissen r dieser Verbindungen, sowie einem geometrischen Gittermodell.

$NiZr(Hf)F_6$ zeigt neben einem Übergang $R\bar{3} \rightarrow Fm3$ bei weiter steigender Temperatur einen zusätzlichen Übergang nach $Fm3m$ analog zu den entsprechenden Cu^{2+}- und Co^{2+}-Verbindungen.

IV. $\underline{CrZrF_6}$: die Mößbauerspektren, die im Gegensatz zum $CuZrF_6$ und $FeZrF_6$ eine endliche Quadrupolaufspaltung auch bei Temperaturen weit über den Phasenübergang $I4/m \rightarrow Fm3$ hinaus aufweisen, belegen, daß im Fall des $CrZrF_6$ eine statische Jahn-Teller-Verzerrung der CrF_6- Polyeder erhalten bleibt. Da in der kubischen Phase die experimentelle Gitterkonstante im Vergleich mit den berechneten Ionenradiensummen zu klein gefunden wird, ist eine statistische Verteilung der langen Oktaederachsen im Gitter anzunehmen.

Die Abnahme der Ligandenfeldstärke beim Wechsel der zu π-Bindungen neigenden Me^{IV}- Ionen mit d^0-Elektronenkonfigu-

ration zu d^{10}- konfigurierten Ionen, die der kristallographischen Bindungswinkelverkleinerung parallel laufen sollte, ist gegenüber oxidischen Verbindungen stark abgeschwächt, konnte aber bei den $FeMe^{IV}F_6$- Verbindungen, sowie der $CoSn_xZr_{1-x}F_6$- Mischkristallreihe durch kleine Veränderungen des Ligandenfeldparameters Δ belegt werden.

8. Anhang

8.1. Zusammenfassung der bei R.T. im $LiSbF_6$- bzw. VF_3- Gitter kristallisierenden $M^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen.

(Auswertung von Röntgendiffraktogrammen; Literatur s.Tab.7

Verbindung	$a_h/\text{Å}$	$c_h/\text{Å}$	$<U^{II}\text{-F-}Me^{IV}/°$
$NiSnF_6$	$5,15_2$	$13,76_3$	144,9
$CuSnF_6$	5,13	13,82	143,6
$ZnSnF_6$	$5,21_6$	$13,8o_1$	147,2
$CoSnF_6$	$5,21_1$	$13,93_3$	145,9
$FeSnF_6$	$5,27_o$	$14,o6_3$	146,6
$MnSnF_6$	$5,41_6$	$14,13_6$	149,3
$CdSnF_6$	5,37	14,47	146,7
$HgSnF_6$	$5,32_1$	$15,o2_7$	136,9
$NiTiF_6$	5,15	13,39	149,3
$ZuTiF_6$	5,23	13,42	152,9
$CuTiF_6$	5,27	13,31	153,9
$CoTiF_6$	5,24	13,48	151,2
$FeTiF_6$	$5,3o_5$	13,59	152,1
$MnTiF_6$	5,42	13,7o	154,o
$CdTiF_6$	5,36	14,19	151,8
$NiMnF_6$	$4,91_o$	$13,16_9$	142,1
$ZnMnF_6$	$4,96_6$	$13,29_3$	144,9
$MgMnF_6$	$5,o1_8$	$13,11_o$	144,5
$CdMnF_6$	$5,o8_7$	$14,oo_7$	143,4
$CaMnF_6$	$5,21_6$	$14,17_5$	138,5
$HgMnF_6$	$5,o8_4$	$14,12_5$	132,2

Verbindung	a_h/Å	c_h/Å	$\sphericalangle U^{II}$-F-Me^{IV}/°
$NiCrF_6$	$4,97_5$	$13,26_2$	145,o
$ZnCrF_6$	$5,o2_6$	$13,33_7$	147,2
$MgCrF_6$	$5,o9_1$	$13,14_3$	147,3
$CdCrF_6$	$5,14_o$	$14,o7_5$	145,5
$CaCrF_6$	$5,33_6$	$14,15_3$	142,1
$HgCrF_6$	$5,12_8$	$14,26_5$	134,o
$NiPbF_6$	5,21	14,oo	142,1
$CuPbF_6$	$5,1_4$	$14,2_5$	134,o
$MgPbF_6$	5,25	13,96	141,7
$CdPbF_6$	5,36	15,o9	144,7
$HgPbF_6$	5,27	15,9o	136,4
$ZnPbF_6$	5,21	14,15	142,6
$MnGeF_6$	$5,14_6$	$13,61_6$	145,9
$CaGeF_6$	$5,44_1$	$13,98_3$	145,8
$MgGeF_6$	5,o9	13,o4	144,3
$NiRhF_6$	$4,96_o$	$13,51_4$	141,o
$ZnRhF_6$	$4,99_6$	$13,68_3$	143,2
$MgRhF_6$	$5,o2_7$	$13,51_1$	142,o
$CdRhF_6$	$5,12_8$	$14,44_7$	142,8
$CaRhF_6$	$5,26_7$	$14,61_2$	138,4
$HgRhF_6$	$5,13_3$	$14,67_6$	133,1
$MgPdF_6$	4,98	13,48	139,4
$ZnPdF_6$	4,95	13,69	14o,9
$CdPdF_6$	5,o8	14,39	14o,1
$CaPdF_6$	5,19	14,59	135,3

Verbindung	$a_h/Å$	$c_h/Å$	$<U^{II}-F-Me^{IV}/°$
$NiPtF_6$	$4,93_7$	$13,68_7$	$14o,4$
$ZnPtF_6$	$4,98_o$	$13,82_8$	$142,6$
$CoPtF_6$	$5,oo_2$	$13,81_5$	$141,2$
$MnPtF_6$	$5,o9_4$	$14,23_1$	$141,6$
$CdPtF_6$	$5,11_8$	$14,62_3$	$142,9$
$CaPtF_6$	$5,24_5$	$14,78_4$	$137,9$
$HgPtF_6$	$5,13_2$	$14,81_4$	$133,1$
$NiHfF_6$	$5,42_8$	$13,84_2$	$158,6$
$ZnHfF_6$	$5,51_o$	$13,89_1$	$164,7$
$CuHfF_6$	$5,49_o$	$13,85_6$	$162,1$
$CoHfF_6$	$5,54_9$	$13,94_3$	$16o,3$
$NiZrF_6$	$5,48_3$	$13,84_9$	$161,4$
$(CuZrF_6$	$5,53_5$	$13,89$	$165,o)$

8.2. Die Temperaturabhängigkeit von a_k am Beispiel einiger $^{II}U^{II}Me^{IV}F_6$- Verbindungen.

$CuZrF_6$:		$NiHfF_6$:		$CoHfF_6$:		$CuHfF_6$:	
T/K	a_k/Å	T/K	a_k/Å	T/K	a_k/Å	T/K	a_k/Å
398	7,9388	453	7,9140	338	7,9930	435	7,9220
413	7,9426	473	7,9196	355	8,0008	452	7,9247
428	7,9457	493	7,9248	372	8,0085	469	7,9286
443	7,9480	513	7,9305	389	8,0104	486	7,9303
458	7,9508	533	7,9315	406	8,0103	503	7,9304
473	7,9503	553	7,9317	423	8,0102	520	7,9325
488	7,9505	573	7,9320	440	8,0105	537	7,9344
503	7,9508			457	8,0103	554	7,9341
518	7,9514			474	8,0105	571	7,9344
533	7,9513						
548	7,9516						
563	7,9518						

8.3. Die Temperaturabhängigkeit des c/a-Verhältnisses am Beispiel des $CuZrF_6$ und $CrZrF_6$.

$CuZrF_6$:		$CrZrF_6$:
T/K	c/a	c/a
85	o,9773	
9o	o,9773	
1o7	o,9775	o,9719
123	o,9776	o,9722
14o	o,9777	o,9722
156	o,9778	o,9723
173	o,9779	o,9726
189	o,9779	o,9727
2o6	o,978o	o,9728
222	o,9781	o,973o
239	o,9782	o,9731
256	o,9785	o,9733
273	o,979o	o,9737
29o	o,9795	o,9741
3o7	o,98o1	o,9755
324	o,98o7	o,9757
341	o,9818	o,9759
358		o,9765
374		o,9769
39o		o,9772

8.4. Die Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens und des $^{II}U-F-Me^{IV}$- Verknüpfungswinkels am Beispiel des $NiHfF_6$, $FeHfF_6$ und $FeZrF_6$.

$NiHfF_6$:

T/K	a/Å	c/Å	$V_{Zelle}/Å^3$	<Ni-F-Hf
77	$5,34_5$	$13,85_2$	457	$151,_1$
90	$5,34_6$	$13,86_6$	$457,_6$	$151,_3$
106	$5,34_6$	$13,85_2$	$457,_1$	$151,_1$
123	$5,35_0$	$13,85_0$	$457,_7$	$151,_3$
140	$5,35_6$	$13,86_4$	$459,_2$	$151,_8$
156	$5,36_1$	$13,84_0$	$459,_3$	$151,_8$
173	$5,36_9$	$13,84_4$	$460,_8$	$152,_3$
190	$5,37_7$	$13,83_5$	462	$152,_6$
206	$5,38_6$	$13,83_6$	463	$153,_2$
223	$5,39_0$	$13,83_6$	464	$153,_4$
240	$5,39_5$	$13,83_3$	465	$153,_6$
256	$5,40_1$	$13,82_7$	466	$153,_9$
273	$5,40_9$	$13,82_5$	467	$154,_4$
290	$5,41_6$	$13,82_9$	$468,_5$	$154,_9$
306	$5,42_7$	$13,82_8$	470	$155,_5$
323	$5,43_5$	$13,81_6$	471	$155,_9$
340	$5,44_2$	$13,81_3$ v	472	$156,_3$
356	$5,45_0$	$13,80_9$	474	$156,_8$
373	$5,46_0$	$13,80_4$	475	$157,_4$
390	$5,47_8$	$13,80_0$	478	$158,_6$
407	$5,48_6$	$13,80_8$	480	$159,_3$
423	$5,49_9$	$13,80_8$	482	$160,_3$
440	$5,50_5$	$13,80_6$	484	$160,_7$
453	$a_k=7,92_0$		497	<180

$FeHfF_6$:

T/K	a/Å	c/Å	V_{Zelle}/Å^3	<Fe-F-Hf
77	$5,50_4$	$14,08_1$	$492,_6$	$154,_5$
90	$5,51_4$	$14,06_8$	$493,_9$	$155,_0$
106	$5,52_2$	$14,06_8$	$495,_3$	$155,_5$
123	$5,53_4$	$14,06_3$	$497,_3$	$156,_1$
140	$5,54_0$	$14,05_2$	$498,_0$	$156,_4$
156	$5,55_1$	$14,04_1$	$499,_6$	$156,_9$
173	$5,56_0$	$14,05_3$	$501,_6$	$157,_7$
190	$5,57_1$	$14,05_0$	$503,_5$	$158,_4$
206	$5,58_3$	$14,02_9$	$504,_9$	$159,_0$
223	$5,59_3$	$14,02_4$	$506,_6$	$159,_6$
240	$5,60_0$	$14,01_4$	$507,_5$	$160,_0$
256	$5,61_4$	$14,01_3$	$510,_0$	$161,_1$
258	$a_k = 8,06_4$		$524,_4$	≈180

$FeZrF_6$:

88	$5,54_6$	$14,09_3$	$500,_5$	$156,_0$
103	$5,54_9$	$14,07_3$	$500,_4$	$155,_9$
118	$5,55_5$	$14,07_2$	$501,_4$	$156,_3$
133	$5,56_3$	$14,05_6$	$502,_3$	$156,_6$
148	$5,56_9$	$14,06_0$	$503,_5$	$157,_0$
163	$5,58_1$	$14,05_5$	$505,_5$	$157,_7$
178	$5,59_3$	$14,03_6$	$507,_0$	$158,_3$
193	$5,61_3$	$14,03_6$	$510,_6$	$159,_8$
208	$5,63_2$	$14,01_6$	$513,_4$	$160,_9$
208	$a_k = 8,08_8$		$529,_0$	180

8.5. Zusammenstellung der röntgenographischen Ergebnisse der hexagonalen $M^{II}Me^{IV}F_6$- sowie der rhomboedrischen $M^{II}Me^{IV}F_6.6H_2O$- Verbindungen.

Die Computerausdrucke enthalten folgende Angaben:

Zeile 1: Verbindung, z.T.mit Meβtemperatur

" 2: Gitterkonstanten

" 3: Berechnete Gitterkonstanten, c/a-Verhältnis und Zellvolumen

" 4: Die Winkel α,β,γ

" 5: Wellenlänge des Röntgenlichts (LAM) und Gittersystemzahl

Darunter von links nach rechts:

Spalte 1: hkl-Reflexe: HKL

" 2: Gefundene 2θ-Werte: 2 THGEF

" 3: Berechnete 2θ-Werte: 2 THBER

" 4: Gefundene $\sin^2\theta$-Werte: SIQGEF

" 5: Berechnete $\sin^2\theta$-Werte: SIQBER

" 6: Differenz zwischen Spalte 4 und 5: DELTA

" 7: Reziproke Werte von Spalte 4: 1/SIQGEF

" 8: Reziproke Werte von Spalte 5: 1/SIQBER

Gitterkonstanten bei T_u und 77K (Guinier-Aufnahmen)

FEZRF6 213K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5942 B 5.5942 C 14.0365 C/A 2.5091 ZVOL 380.4158
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.29	22.28	.03736	.03732	0	26.76518	26.79411	-0.00481
1	0	4	31.53	31.46	.07382	.07346	3	13.54708	13.61347	-0.02861
1	1	0	32.10	31.97	.07644	.07583	6	13.08234	13.18743	-0.01579
0	2	4	45.45	45.46	.14923	.14929	0	6.70088	6.69853	0.00156
1	1	6	50.82	50.84	.18412	.18423	-1	5.43123	5.42785	0.00344
1	2	2	51.50	51.54	.18874	.18898	-2	5.29822	5.29153	0.00336

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 6

FEZRF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5456 B 5.5456 C 14.0890 C/A 2.5406 ZVOL 375.2275
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.44	22.39	.03786	.03768	1	26.41309	26.54114	-0.02143
1	0	4	31.53	31.48	.07382	.07354	2	13.54708	13.59740	-0.02169
1	1	0	32.35	32.26	.07760	.07717	4	12.88622	12.95910	-0.01104
0	2	4	45.68	45.69	.15067	.15071	0	6.63714	6.63529	0.00124
1	1	6	50.90	50.92	.18466	.18476	-1	5.41530	5.41230	0.00306
1	2	2	51.95	51.98	.19183	.19201	-1	5.21308	5.20809	0.00252

ZAHL DER REFLEXE 6

FEHFF8 289K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6138 B 5.6138 C 14.0336 C/A 2.4999 ZVOL 382.9985
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.20	22.23	.03706	.03715	0	26.97986	26.91719	0.01040
0	2	4	45.34	45.35	.14855	.14860	0	6.73171	6.72930	0.00160
1	1	6	50.77	50.77	.18378	.18375	0	5.44122	5.44211	-0.00091
1	2	2	51.36	51.36	.18779	.18776	0	5.32518	5.32603	-0.00043

ZAHL DER REFLEXE 4
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

FEHFF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5065 B 5.5065 C 14.0681 C/A 2.5548 ZVOL 369.4084
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.53	22.51	.03816	.03808	0	26.20512	26.26096	-0.00939
1	0	4	31.49	31.59	.07363	.07405	-4	13.58064	13.50400	0.03307
1	1	0	32.49	32.50	.07826	.07827	0	12.77837	12.77707	0.00020
0	2	4	46.00	45.95	.15267	.15232	3	6.55004	6.56524	-0.01022
1	1	6	51.13	51.13	.18622	.18618	0	5.36993	5.37104	-0.00114
1	2	2	52.33	52.36	.19444	.19461	-1	5.14288	5.13849	0.00224

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 4

COZRF6 273K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5918 B 5.5918 C 13.9585 C/A 2.4962 ZVOL 377.0744
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.32	22.33	.03746	.03748	0	26.69420	26.68195	0.00204
1	0	4	31.60	31.58	.07414	.07402	1	13.48864	13.51020	-0.00932
0	2	4	45.50	45.56	.14955	.14991	-3	6.68694	6.67049	0.01096
1	1	6	51.04	51.03	.18561	.18551	0	5.38761	5.39041	-0.00286
1	2	2	51.60	51.58	.18943	.18927	1	5.27911	5.28345	-0.00218

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

COZRF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4817 B 5.4817 C 14.0243 C/A 2.5584 ZVOL 364.9480
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.58	22.60	.03833	.03839	0	26.09074	26.04776	0.00725
1	0	4	31.71	31.70	.07464	.07459	0	13.39761	13.40683	-0.00400
0	2	4	46.13	46.15	.15349	.15356	0	6.51518	6.51195	0.00218
1	1	6	51.33	51.33	.18758	.18757	0	5.33098	5.33138	-0.00041
1	2	2	52.61	52.61	.19638	.19634	0	5.09214	5.09318	-0.00053

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

COHEF6 338K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5309 B 5.5309 C 13.9493 C/A 2.5221 ZVOL 369.5461
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.45	22.50	.03789	.03805	-1	26.38983	26.27809	0.01875
1	0	4	31.74	31.72	.07478	.07464	1	13.37294	13.39721	-0.01053
1	1	0	32.45	32.45	.07807	.07758	4	12.80904	12.89067	-0.01240
0	2	4	45.85	45.93	.15173	.15222	-4	6.59065	6.56953	0.01418
1	1	6	51.32	51.30	.18751	.18734	1	5.33291	5.33791	-0.00513
1	2	2	52.15	52.16	.19320	.19321	0	5.17594	5.17584	0.00005

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 4

COHEF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4511 B 5.4511 C 13.9809 C/A 2.5648 ZVOL 359.7627
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.73	22.71	.03883	.03876	0	25.75197	25.79721	-0.00779
1	0	4	31.88	31.83	.07542	.07519	2	13.25876	13.30045	-0.01816
0	2	4	46.38	46.38	.15506	.15505	0	6.44896	6.44948	-0.00035
1	1	6	51.54	51.56	.18902	.18913	-1	5.29056	5.28727	0.00341

ZAHL DER REFLEXE 4
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

MNZRF6 143K

GITTERKONSTANTEN
A 5.7526 B 5.7526 C 14.1207 C/A 2.4547 ZVOL 404.6648
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	21.86	21.82	.03595	.03581	1	27.81508	27.92805	-0.01843
1	0	4	30.99	31.03	.07137	.07151	-1	14.01124	13.98379	0.01165
0	2	4	44.45	44.48	.14307	.14323	-1	6.98964	6.98202	0.00497
1	1	6	50.05	50.04	.17894	.17883	1	5.58845	5.59193	-0.00349
1	2	2	50.10	50.10	.17927	.17923	0	5.57802	5.57931	-0.00063

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

MNZRF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6924 B 5.6924 C 14.1857 C/A 2.4920 ZVOL 398.0676
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	21.97	21.94	.03631	.03621	1	27.54062	27.62013	-0.01304
1	0	4	31.07	31.04	.07173	.07158	1	13.94094	13.96953	-0.01215
1	1	0	31.53	31.41	.07382	.07324	5	13.54708	13.65421	-0.01582
0	2	4	44.73	44.74	.14478	.14482	0	6.90682	6.90504	0.00117
1	1	6	50.11	50.12	.17934	.17937	0	5.57594	5.57494	0.00101
1	2	2	50.57	50.61	.18243	.18268	-2	5.48149	5.47404	0.00368

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.7292 B 5.7292 C 14.1126 C/A 2.4633 ZVOL 401.1560
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	21.86	21.88	.03595	.03602	0	27.81508	27.76607	0.00801
1	0	4	31.06	31.08	.07169	.07176	0	13.94968	13.93503	0.00623
1	1	0	31.21	31.20	.07236	.07230	0	13.81922	13.83144	-0.00179
0	2	4	44.71	44.62	.14466	.14406	6	6.91269	6.94152	-0.01887
1	1	6	50.11	50.14	.17934	.17954	-1	5.57594	5.56984	0.00614
1	2	2	50.26	50.30	.18035	.18061	-2	5.54485	5.53669	0.00401

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 6

MNHFF6 80K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6292 B 5.6292 C 14.2582 C/A 2.5329 ZVOL 391.2729
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.06	22.07	.03660	.03664	0	27.31909	27.29501	0.00397
1	0	4	31.09	31.06	.07182	.07166	1	13.92345	13.95547	-0.01362
1	1	0	31.97	31.77	.07584	.07489	9	13.18615	13.35286	-0.02493
0	2	4	44.90	45.02	.14583	.14655	-7	6.85730	6.82376	0.02209
1	1	6	50.24	50.21	.18021	.17995	2	5.54898	5.55711	-0.00819
1	2	2	51.14	51.16	.18629	.18642	-1	5.36797	5.36431	0.00183

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 9

CUHFF6 435K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5640 B 5.5640 C 13.7655 C/A 2.4740 ZVOL 369.0461
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.59	22.51	.03836	.03808	2	26.06792	26.26311	-0.03286
1	0	4	31.98	31.93	.07588	.07565	2	13.17811	13.21912	-0.01792
1	1	0	32.27	32.15	.07723	.07666	5	12.94849	13.04515	-0.01460
0	2	4	45.96	45.95	.15242	.15230	1	6.56083	6.56578	-0.00332
1	1	6	51.57	51.60	.18922	.18937	-1	5.28483	5.28060	0.00437
1	2	2	51.84	51.89	.19107	.19139	-3	5.23368	5.22494	0.00442

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 5

CUHFF6 298K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4984 B 5.4984 C 13.8157 C/A 2.5127 ZVOL 361.7073
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.72	22.67	.03880	.03860	1	25.77435	25.90747	-0.02255
1	0	4	32.06	31.99	.07625	.07590	3	13.11415	13.17562	-0.02693
1	1	0	32.70	32.55	.07924	.07850	7	12.61917	12.73921	-0.01836
0	2	4	46.14	46.28	.15355	.15440	-8	6.51251	6.47687	0.02409
1	1	6	51.77	51.75	.19059	.19039	1	5.24687	5.25225	-0.00558

ZAHL DER REFLEXE 5

NIZRF6 390K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5070 B 5.5070 C 13.8163 C/A 2.5089 ZVOL 362.8547
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.68	22.64	.03866	.03852	1	25.86415	25.96307	-0.01673
1	0	4	31.98	31.97	.07588	.07581	0	13.17811	13.19053	-0.00543
1	1	0	32.62	32.49	.07887	.07825	6	12.67946	12.77909	-0.01521
0	2	4	46.20	46.23	.15393	.15406	-1	6.49653	6.49077	0.00389
1	1	6	51.71	51.71	.19018	.19014	0	5.25821	5.25928	-0.00110
1	2	2	52.38	52.42	.19479	.19502	-2	5.13376	5.12763	0.00313

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 6

NIZRF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3926 B 5.3926 C 13.8592 C/A 2.5701 ZVOL 349.0208
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.99	22.95	.03971	.03956	1	25.18039	25.27968	-0.01702
1	0	4	32.20	32.14	.07630	.07662	2	13.00333	13.05100	-0.02097
1	1	0	33.24	33.20	.08181	.08161	2	12.22361	12.25381	-0.00470
0	2	4	46.86	46.88	.15811	.15823	-1	6.32479	6.31992	0.00333
1	1	6	52.08	52.10	.19272	.19280	0	5.18889	5.18665	0.00233
1	2	2	53.52	53.53	.20273	.20277	0	4.93270	4.93165	0.00055

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

NIHFF6 453K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4956 B 5.4956 C 13.8172 C/A 2.5143 ZVOL 361.3777
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.69	22.67	.03870	.03862	0	25.84164	25.89137	-0.00842
1	0	4	32.03	31.99	.07611	.07591	2	13.13807	13.17285	-0.01522
1	1	0	32.67	32.56	.07910	.07858	5	12.64173	12.72624	-0.01292
0	2	4	46.26	46.29	.15431	.15449	-1	6.48061	6.47285	0.00526
1	1	6	51.75	51.75	.19045	.19045	0	5.25064	5.25071	-0.00007
1	2	2	52.50	52.53	.19562	.19578	-1	5.11137	5.10781	0.00213

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 5

NIHFF6 77K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3446 B 5.3446 C 13.8430 C/A 2.5901 ZVOL 342.4287
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.18	23.10	.04036	.04008	2	24.77483	24.95157	-0.03052
1	0	4	32.32	32.28	.07746	.07723	2	12.90951	12.94934	-0.01715
1	1	0	33.54	33.51	.08325	.08308	1	12.01205	12.03651	-0.00384
0	2	4	47.22	47.21	.16041	.16031	0	6.23413	6.23789	-0.00259
1	1	6	52.32	52.35	.19437	.19454	-1	5.14471	5.14039	0.00452
1	2	2	54.00	54.02	.20611	.20624	-1	4.85184	4.84875	0.00162

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.5462 B 5.5462 C 14.1034 C/A 2.5429 ZVOL 375.6868
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.42	22.38	.03779	.03765	1	26.45959	26.56138	-0.01713
1	0	4	31.50	31.45	.07368	.07344	2	13.57224	13.61647	-0.01905
1	1	0	32.21	32.26	.07695	.07715	-2	12.99548	12.96166	0.00511
0	2	4	45.67	45.67	.15060	.15059	0	6.63989	6.64050	-0.00041
1	1	6	50.86	50.89	.18439	.18453	-1	5.42325	5.41921	0.00412
1	2	2	51.98	51.97	.19203	.19195	0	5.20748	5.20972	-0.00114

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2
FEZRF6 83K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5481 B 5.5481 C 14.1006 C/A 2.5415 ZVOL 375.8706
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.41	22.38	.03776	.03763	1	26.48294	26.57112	-0.01475
1	0	4	31.50	31.45	.07368	.07344	2	13.57224	13.61617	-0.01892
1	1	0	32.21	32.25	.07695	.07710	-1	12.99548	12.97064	0.00375
0	2	4	45.66	45.66	.15054	.15054	0	6.64265	6.64278	-0.00009
1	1	6	50.86	50.88	.18439	.18452	-1	5.42325	5.41950	0.00383
1	2	2	51.96	51.96	.19189	.19183	0	5.21121	5.21297	-0.00089

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 88K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5457 B 5.5457 C 14.0929 C/A 2.5412 ZVOL 375.3420
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.43	22.39	.03783	.03767	1	26.43633	26.54630	-0.01840
1	0	4	31.53	31.47	.07382	.07352	3	13.54708	13.60240	-0.02384
1	1	0	32.23	32.26	.07704	.07716	-1	12.97978	12.95947	0.00307
0	2	4	45.69	45.69	.15073	.15068	0	6.63439	6.63657	-0.00146
1	1	6	50.88	50.91	.18453	.18470	-1	5.41928	5.41410	0.00528
1	2	2	51.98	51.98	.19203	.19200	0	5.20748	5.20841	-0.00047

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEZRF6 93K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5505 B 5.5505 C 14.0856 C/A 2.5377 ZVOL 375.7969
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.41	22.38	.03776	.03764	1	26.48294	26.56891	-0.01437
1	0	4	31.51	31.47	.07373	.07352	2	13.56385	13.60151	-0.01623
1	1	0	32.21	32.23	.07695	.07703	0	12.99548	12.98185	0.00206
0	2	4	45.68	45.67	.15067	.15055	1	6.63714	6.64223	-0.00340
1	1	6	50.88	50.91	.18453	.18468	-1	5.41928	5.41476	0.00461
1	2	2	51.93	51.94	.19169	.19170	0	5.21681	5.21654	0.00015

ZAHL DER REFLEXE 6

FEZRF6 94K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5462 B 5.5462 C 14.0731 C/A 2.5374 ZVOL 374.8901
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.44	22.40	.03786	.03770	1	26.41309	26.52625	-0.01894
1	0	4	31.54	31.50	.07386	.07365	2	13.53871	13.57849	-0.01715
1	1	0	32.23	32.26	.07704	.07715	-1	12.97978	12.96210	0.00267
0	2	4	45.73	45.71	.15098	.15079	1	6.62341	6.63157	-0.00546
1	1	6	50.92	50.95	.18480	.18499	-1	5.41133	5.40569	0.00576
1	2	2	51.97	51.98	.19196	.19199	0	5.20934	5.20848	0.00044

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 103K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5488 B 5.5488 C 14.0732 C/A 2.5363 ZVOL 375.2366
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
1	0	4	31.54	31.49	.07386	.07362	2	13.53871	13.58304	-0.01911
1	1	0	32.24	32.24	.07709	.07708	0	12.97196	12.97390	-0.00029
0	2	4	45.69	45.69	.15073	.15070	0	6.63439	6.63574	-0.00090
1	1	6	50.92	50.94	.18480	.18492	-1	5.41133	5.40782	0.00358
1	2	2	51.95	51.96	.19183	.19183	0	5.21308	5.21294	0.00007

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 108K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5488 B 5.5488 C 14.0693 C/A 2.5356 ZVOL 375.1335
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.43	22.39	.03783	.03768	1	26.43833	26.53833	-0.01707
1	0	4	31.55	31.50	.07391	.07365	2	13.53035	13.57809	-0.02059
1	1	0	32.25	32.24	.07714	.07708	0	12.96412	12.97399	-0.00149
0	2	4	45.71	45.69	.15085	.15073	1	6.62890	6.63459	-0.00380
1	1	6	50.92	50.95	.18480	.18499	-1	5.41133	5.40606	0.00538
1	2	2	51.94	51.96	.19176	.19184	0	5.21494	5.21279	0.00109

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 113K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5479 B 5.5479 C 14.0780 C/A 2.5375 ZVOL 375.2510
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.42	22.39	.03779	.03767	1	26.45959	26.54324	-0.01339
1	0	4	31.55	31.49	.07391	.07360	3	13.53035	13.59757	-0.02468
1	1	0	32.25	32.25	.07714	.07710	0	12.96412	12.97004	-0.00090
0	2	4	45.68	45.69	.15067	.15070	0	6.63714	6.63581	0.00089
1	1	6	50.91	50.94	.18473	.18487	-1	5.41332	5.40927	0.00413

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

GITTERKONSTANTEN
A 5.5552 B 5.5552 C 14.0717 C/A 2.5331 ZVOL 376.0667
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.41	22.37	.03776	.03762	1	26.48294	26.58311	-0.01675
1	0	4	31.54	31.49	.07386	.07357	2	13.53871	13.59208	-0.02301
1	1	0	32.22	32.20	.07700	.07690	0	12.98764	13.00405	-0.00248
0	2	4	45.66	45.65	.15054	.15047	0	6.64265	6.64578	-0.00209
1	1	6	50.89	50.92	.18459	.18476	-1	5.41729	5.41236	0.00503
1	2	2	51.88	51.90	.19134	.19142	0	5.22618	5.22422	0.00099

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2
FEZRF6 123K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5543 B 5.5543 C 14.0667 C/A 2.5326 ZVOL 375.9110
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.40	22.38	.03773	.03763	0	26.50627	26.57121	-0.01086
1	0	4	31.55	31.49	.07391	.07361	2	13.53035	13.58426	-0.02325
1	1	0	32.24	32.21	.07709	.07692	1	12.97196	12.99981	-0.00421
0	2	4	45.66	45.66	.15054	.15054	0	6.64265	6.64281	-0.00011
1	1	6	50.91	50.93	.18473	.18486	-1	5.41332	5.40939	0.00401
1	2	2	51.89	51.91	.19141	.19148	0	5.22430	5.22239	0.00096

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 128K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5589 B 5.5589 C 14.0694 C/A 2.5310 ZVOL 376.5029
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.40	22.36	.03773	.03759	1	26.50627	26.60429	-0.01638
1	0	4	31.55	31.48	.07391	.07355	3	13.53035	13.59546	-0.02808
1	1	0	32.20	32.18	.07690	.07680	1	13.00333	13.02122	-0.00270
0	2	4	45.63	45.63	.15036	.15035	0	6.65092	6.65108	-0.00011
1	1	6	50.88	50.91	.18453	.18470	-1	5.41928	5.41431	0.00506
1	2	2	51.85	51.86	.19114	.19118	0	5.23180	5.23058	0.00062

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEZRF6 133GK

GITTERKONSTANTEN
A 5.5563 B 5.5563 C 14.0707 C/A 2.5324 ZVOL 376.1941
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.39	22.37	.03769	.03761	0	26.52962	26.58932	-0.00998
1	0	4	31.55	31.48	.07391	.07357	3	13.53035	13.59277	-0.02692
1	1	0	32.20	32.20	.07690	.07687	0	13.00333	13.00937	-0.00091
0	2	4	45.64	45.65	.15042	.15044	0	6.64815	6.64734	0.00055
1	1	6	50.89	50.92	.18459	.18475	-1	5.41729	5.41283	0.00454

ZAHL DER REFLEXE 5

FEZRF6 138K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5645 B 5.5645 C 14.0682 C/A 2.5282 ZVOL 377.2285
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.37	22.35	.03763	.03754	0	26.57649	26.63928	-0.01048
1	0	4	31.53	31.47	.07382	.07351	3	13.54708	13.60349	-0.02431
1	1	0	32.18	32.15	.07681	.07664	1	13.01909	13.04741	-0.00427
0	2	4	45.61	45.60	.15023	.15015	0	6.65644	6.65982	-0.00226
1	1	6	50.86	50.89	.18439	.18456	-1	5.42325	5.41830	0.00505
1	2	2	51.79	51.81	.19073	.19083	0	5.24309	5.24038	0.00137

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3
FEZRF6 143K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5656 B 5.5656 C 14.0659 C/A 2.5273 ZVOL 377.3169
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.36	22.35	.03759	.03753	0	26.60001	26.64372	-0.00730
1	0	4	31.53	31.47	.07382	.07352	3	13.54708	13.60241	-0.02385
1	1	0	32.17	32.14	.07676	.07661	1	13.02696	13.05265	-0.00388
0	2	4	45.61	45.60	.15023	.15013	1	6.65644	6.66093	-0.00300
1	1	6	50.86	50.89	.18439	.18457	-1	5.42325	5.41814	0.00521
1	2	2	51.78	51.80	.19066	.19076	0	5.24498	5.24225	0.00138

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEZRF6 148K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5694 B 5.5694 C 14.0522 C/A 2.5245 ZVOL 377.6692
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.37	22.34	.03763	.03751	1	26.57649	26.66109	-0.01412
1	0	4	31.53	31.47	.07382	.07354	2	13.54708	13.60131	-0.02338
1	1	0	32.17	32.12	.07676	.07651	2	13.02696	13.07037	-0.00655
0	2	4	45.59	45.58	.15011	.15003	0	6.66196	6.66527	-0.00221
1	1	6	50.86	50.89	.18439	.18456	-1	5.42325	5.41851	0.00483
1	2	2	51.74	51.77	.19038	.19056	-1	5.25253	5.24864	0.00197

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG

FEZRF6 153K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5751 B 5.5751 C 14.0499 C/A 2.5201 ZVOL 378.1843
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.36	22.33	.03759	.03747	1	26.60001	26.68652	-0.01443
1	0	4	31.54	31.47	.07386	.07354	3	13.53871	13.59844	-0.02575
1	1	0	32.14	32.09	.07662	.07635	2	13.05064	13.09750	-0.00706
0	2	4	45.56	45.56	.14992	.14989	0	6.67027	6.67164	-0.00091
1	1	6	50.86	50.89	.18439	.18455	-1	5.42325	5.41866	0.00469
1	2	2	51.69	51.71	.19004	.19017	-1	5.26200	5.25837	0.00183

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.5759 B 5.5759 C 14.0557 C/A 2.5208 ZVOL 378.4385
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.35	22.32	.03756	.03746	1	26.62347	26.69829	-0.01248
1	0	4	31.54	31.46	.07386	.07349	3	13.53871	13.60699	-0.02943
1	1	0	32.11	32.08	.07649	.07633	1	13.07442	13.10091	-0.00399
0	2	4	45.55	45.55	.14986	.14982	0	6.67305	6.67457	-0.00102
1	1	6	50.84	50.87	.18426	.18444	-1	5.42724	5.42185	0.00549
1	2	2	51.69	51.71	.19004	.19012	0	5.26200	5.25993	0.00104

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEZREF6 168K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5810 B 5.5810 C 14.0546 C/A 2.5183 ZVOL 379.1033
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.34	22.31	.03753	.03741	1	26.64700	26.73022	-0.01387
1	0	4	31.53	31.46	.07382	.07345	3	13.54708	13.61420	-0.02892
1	1	0	32.08	32.05	.07635	.07619	1	13.09824	13.12499	-0.00402
0	2	4	45.50	45.52	.14955	.14964	0	6.68694	6.68256	0.00291
1	1	6	50.83	50.85	.18419	.18432	-1	5.42923	5.42546	0.00385
1	2	2	51.65	51.66	.18977	.18979	0	5.26959	5.26893	0.00033

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEZRF6 168K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5830 B 5.5830 C 14.0532 C/A 2.5171 ZVOL 379.3420
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.34	22.30	.03753	.03739	1	26.64700	26.74174	-0.01579
1	0	4	31.53	31.45	.07382	.07344	3	13.54708	13.61588	-0.02965
1	1	0	32.06	32.04	.07625	.07614	1	13.11415	13.13454	-0.00307
0	2	4	45.50	45.51	.14955	.14958	0	6.68694	6.68544	0.00100
1	1	6	50.82	50.85	.18412	.18428	-1	5.43123	5.42647	0.00485
1	2	2	51.63	51.64	.18963	.18966	0	5.27340	5.27245	0.00048

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEZRF6 173K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5895 B 5.5895 C 14.0424 C/A 2.5123 ZVOL 379.9275
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.32	22.29	.03746	.03735	1	26.69420	26.77045	-0.01270
1	0	4	31.50	31.46	.07368	.07346	2	13.57224	13.61298	-0.01755
1	1	0	32.03	32.00	.07611	.07596	1	13.13807	13.16498	-0.00404
0	2	4	45.50	45.48	.14955	.14942	1	6.68694	6.69262	-0.00378
1	1	6	50.82	50.85	.18412	.18427	-1	5.43123	5.42672	0.00459
1	2	2	51.56	51.58	.18915	.18927	-1	5.28674	5.28338	0.00169

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.5930 B 5.5930 C 14.0357 C/A 2.5095 ZVOL 380.2300
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.32	22.29	.03746	.03733	1	26.69420	26.78531	-0.01517
1	0	4	31.50	31.46	.07368	.07347	2	13.57224	13.61048	-0.01647
1	1	0	32.00	31.98	.07598	.07585	1	13.16207	13.18171	-0.00295
0	2	4	45.49	45.47	.14948	.14934	1	6.68972	6.69633	-0.00440
1	1	6	50.82	50.85	.18412	.18423	-1	5.43123	5.42654	0.00478
1	2	2	51.53	51.55	.18895	.18906	-1	5.29248	5.28934	0.00157

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 183K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6015 B 5.6015 C 14.0391 C/A 2.5063 ZVOL 381.4741
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.31	22.26	.03743	.03725	1	26.71780	26.84439	-0.02107
1	0	4	31.48	31.44	.07359	.07337	2	13.58906	13.62900	-0.01719
1	1	0	31.96	31.93	.07579	.07563	1	13.19419	13.22160	-0.00411
0	2	4	45.43	45.42	.14911	.14901	1	6.70647	6.71110	-0.00308
1	1	6	50.78	50.81	.18385	.18400	-1	5.43922	5.43485	0.00445
1	2	2	51.45	51.47	.18840	.18852	-1	5.30782	5.30449	0.00167

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 188K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6039 B 5.6039 C 14.0348 C/A 2.5045 ZVOL 381.6873
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.32	22.26	.03746	.03724	2	26.69420	26.85480	-0.02673
1	0	4	31.48	31.44	.07359	.07338	2	13.58906	13.62757	-0.01658
1	1	0	31.94	31.92	.07570	.07557	1	13.21029	13.23304	-0.00341
0	2	4	45.42	45.41	.14905	.14895	0	6.70926	6.71370	-0.00295
1	1	6	50.78	50.81	.18385	.18400	-1	5.43922	5.43482	0.00447
1	2	2	51.43	51.45	.18826	.18837	-1	5.31167	5.30858	0.00155

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 193K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6126 B 5.6126 C 14.0360 C/A 2.5008 ZVOL 382.8997
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.29	22.23	.03736	.03716	2	26.76518	26.91238	-0.02447
1	0	4	31.47	31.42	.07354	.07329	2	13.59747	13.64350	-0.01980
1	1	0	31.86	31.87	.07533	.07534	0	13.27498	13.27397	0.00015
0	2	4	45.34	45.36	.14855	.14863	0	6.73171	6.72810	0.00239
1	1	6	50.75	50.77	.18365	.18375	-1	5.44522	5.44225	0.00302
1	2	2	51.37	51.37	.18786	.18783	0	5.32324	5.32401	-0.00038

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

GITTERKONSTANTEN
A 5.6172 B 5.6172 C 14.0364 C/A 2.4985 ZVOL 383.6372
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.26	22.22	.03726	.03711	1	26.83646	26.94736	-0.01842
1	0	4	31.46	31.41	.07350	.07324	2	13.60591	13.65289	-0.02020
1	1	0	31.78	31.84	.07496	.07519	-2	13.34016	13.29013	0.00612
0	2	4	45.30	45.33	.14830	.14844	-1	6.74298	6.73684	0.00407
1	1	6	50.73	50.75	.18351	.18360	0	5.44923	5.44667	0.00261
1	2	2	51.34	51.37	.18765	.18750	1	5.32904	5.33347	-0.00222

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 203K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6240 B 5.6240 C 14.0259 C/A 2.4939 ZVOL 384.1895
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.25	22.21	.03723	.03707	1	26.86024	26.97406	-0.01889
1	0	4	31.46	31.41	.07350	.07326	2	13.60591	13.64963	-0.01881
1	1	0	31.76	31.80	.07487	.07503	-1	13.35654	13.32826	0.00422
0	2	4	45.28	45.30	.14818	.14829	-1	6.74862	6.74352	0.00338
1	1	6	50.73	50.75	.18351	.18360	0	5.44923	5.44672	0.00256
1	2	2	51.28	51.27	.18724	.18713	1	5.34067	5.34389	-0.00161

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

FEZRF6 208K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6321 B 5.6321 C 14.0164 C/A 2.4886 ZVOL 385.0369
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.25	22.19	.03723	.03702	2	26.86024	27.01457	-0.02561
1	0	4	31.46	31.41	.07350	.07326	2	13.60591	13.65086	-0.01933
1	1	0	31.74	31.75	.07478	.07481	0	13.37294	13.36672	0.00093
0	2	4	45.27	45.27	.14812	.14807	0	6.75144	6.75365	-0.00146
1	1	6	50.71	50.74	.18338	.18353	-1	5.45325	5.44876	0.00456
1	2	2	51.19	51.20	.18663	.18664	0	5.35820	5.35784	0.00018

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

GITTERKONSTANTEN
A 5.5039 B 5.5039 C 14.0809 C/A 2.5584 ZVOL 369.3889
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.52	22.51	.03813	.03808	0	26.22815	26.25865	-0.00513
1	0	4	31.48	31.57	.07359	.07399	-4	13.58906	13.51537	0.03178
1	1	0	32.42	32.51	.07793	.07834	-4	12.83211	12.76473	0.01026
0	2	4	45.89	45.95	.15198	.15233	-3	6.57978	6.56466	0.01015
1	1	6	51.15	51.11	.18636	.18606	2	5.36602	5.37454	-0.00873
1	2	2	52.42	52.38	.19507	.19476	3	5.12648	5.13441	-0.00404

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 4
FEHFF6 90K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5138 B 5.5138 C 14.0679 C/A 2.5514 ZVOL 370.3882
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.49	22.49	.03803	.03801	0	26.29726	26.30864	-0.00191
1	0	4	31.50	31.57	.07368	.07398	-3	13.57224	13.51645	0.02407
1	1	0	32.38	32.45	.07774	.07806	-3	12.86299	12.81110	0.00789
0	2	4	45.85	45.90	.15173	.15204	-3	6.59065	6.57717	0.00905
1	1	6	51.13	51.10	.18622	.18598	2	5.36993	5.37698	-0.00721
1	2	2	52.32	52.29	.19437	.19412	2	5.14471	5.15132	-0.00337

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEHFF6 106K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5222 B 5.5222 C 14.0677 C/A 2.5475 ZVOL 371.5061
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.48	22.47	.03799	.03793	0	26.. 034	26.36296	-0.00715
1	0	4	31.50	31.55	.07368	.07391	-2	13.57224	13.53057	0.01798
1	1	0	32.33	32.40	.07751	.07782	-3	12.90175	12.84997	0.00786
0	2	4	45.80	45.85	.15142	.15173	-3	6.60427	6.59074	0.00907
1	1	6	51.09	51.06	.18595	.18575	2	5.37778	5.38371	-0.00607
1	2	2	52.24	52.21	.19382	.19357	2	5.15937	5.16598	-0.00336

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEHFF6 123K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5335 B 5.5335 C 14.0633 C/A 2.5415 ZVOL 372.9097
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.44	22.44	.03786	.03783	0	26.41309	26.43141	-0.00307
1	0	4	31.48	31.54	.07359	.07383	-2	13.58906	13.54442	0.01924
1	1	0	32.26	32.33	.07718	.07750	-3	12.95630	12.90259	0.00814
0	2	4	45.75	45.79	.15110	.15133	-2	6.61793	6.60786	0.00674
1	1	6	51.05	51.03	.18568	.18550	1	5.38564	5.39095	-0.00543
1	2	2	52.13	52.10	.19306	.19284	2	5.17963	5.18561	-0.00303

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.5402 B 5.5402 C 14.0520 C/A 2.5363 ZVOL 373.5168
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.42	22.42	.03779	.03779	0	26.45959	26.46178	-0.00037
1	0	4	31.50	31.54	.07368	.07385	-1	13.57224	13.54174	0.01315
1	1	0	32.21	32.29	.07695	.07732	-3	12.99548	12.93400	0.00930
0	2	4	45.73	45.76	.15098	.15116	-1	6.62341	6.61545	0.00533
1	1	6	51.04	51.03	.18561	.18548	1	5.38761	5.39136	-0.00384
1	2	2	52.07	52.04	.19265	.19242	2	5.19074	5.19693	-0.00314

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3
FEHFF6 156K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5501 B 5.5501 C 14.0410 C/A 2.5299 ZVOL 374.5557
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.41	22.40	.03776	.03772	0	26.48294	26.51282	-0.00500
1	0	4	31.48	31.54	.07359	.07383	-2	13.58906	13.54476	0.01910
1	1	0	32.15	32.23	.07667	.07704	-3	13.04275	12.98009	0.00946
0	2	4	45.68	45.72	.15067	.15087	-2	6.63714	6.62821	0.00598
1	1	6	51.03	51.01	.18554	.18538	1	5.38958	5.39444	-0.00496
1	2	2	51.98	51.95	.19203	.19180	2	5.20748	5.21377	-0.00318

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEHEF6 173K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5595 B 5.5595 C 14.0525 C/A 2.5276 ZVOL 376.1401
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.37	22.37	.03763	.03761	0	26.57649	26.58818	-0.00195
1	0	4	31.47	31.50	.07354	.07366	-1	13.59747	13.57530	0.00955
1	1	0	32.07	32.18	.07630	.07678	-4	13.10619	13.02431	0.01234
0	2	4	45.63	45.65	.15036	.15044	0	6.65092	6.64705	0.00258
1	1	6	50.95	50.95	.18500	.18494	0	5.40539	5.40725	-0.00190
1	2	2	51.89	51.86	.19141	.19117	2	5.22430	5.23096	-0.00336

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 4
FEHEF6 190K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5705 B 5.5705 C 14.0495 C/A 2.5221 ZVOL 377.5420
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.35	22.34	.03756	.03752	0	26.62347	26.65576	-0.00539
1	0	4	31.46	31.48	.07350	.07358	0	13.60591	13.59007	0.00682
1	1	0	32.03	32.11	.07611	.07648	-3	13.13807	13.07563	0.00939
0	2	4	45.57	45.59	.14998	.15006	0	6.66750	6.66394	0.00238
1	1	6	50.91	50.91	.18473	.18468	0	5.41332	5.41472	-0.00144
1	2	2	51.78	51.76	.19066	.19047	1	5.24498	5.25013	-0.00260

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.5898 B 5.5898 C 14.0149 C/A 2.5072 ZVOL 379.2241
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SINGEF	SINBER	DELTA	1/SINGEF	1/SINBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.34	22.31	.03753	.03740	1	26.64700	26.73856	-0.01526
1	0	4	31.47	31.50	.07354	.07365	-1	13.59747	13.57852	0.00816
1	1	0	31.96	32.00	.07579	.07595	-1	13.19419	13.16639	0.00417
0	2	4	45.53	45.51	.14973	.14960	1	6.67860	6.68464	-0.00402
1	1	6	50.90	50.91	.18466	.18469	0	5.41530	5.41446	0.00086

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
FEHFF6 223K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6266 B 5.6266 C 13.9545 C/A 2.4801 ZVOL 382.5757
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SINGEF	SINBER	DELTA	1/SINGEF	1/SINBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.31	22.24	.03743	.03717	2	26.71780	26.90047	-0.03038
1	0	4	31.45	31.52	.07345	.07373	-2	13.61433	13.56210	0.02250
1	1	0	31.90	31.78	.07551	.07496	5	13.24257	13.34022	-0.01459
0	2	4	45.49	45.37	.14948	.14870	7	6.68972	6.72512	-0.02354
1	1	6	50.87	50.90	.18446	.18464	-1	5.42126	5.41583	0.00554
1	2	2	51.17	51.26	.18649	.18710	-6	5.36210	5.34483	0.00863

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 7

FEHFF6 240K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6004 B 5.6004 C 14.0138 C/A 2.5023 ZVOL 380.6338
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.30	22.28	.03740	.03731	0	26.74149	26.80580	-0.01070
1	0	4	31.46	31.48	.07350	.07356	0	13.60591	13.59467	0.00475
1	1	0	31.86	31.94	.07533	.07566	-3	13.27498	13.21630	0.00878
0	2	4	45.46	45.45	.14930	.14922	0	6.69809	6.70145	-0.00224
1	1	6	50.86	50.87	.18439	.18442	0	5.42325	5.42242	0.00086
1	2	2	51.50	51.49	.18874	.18863	1	5.29822	5.30128	-0.00154

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

FEHFF6 256K

GITTERKONSTANTEN
A 5.6139 B 5.6139 C 14.0131 C/A 2.4961 ZVOL 382.4543
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.28	22.24	.03733	.03719	1	26.78889	26.89238	-0.01720
1	0	4	31.45	31.45	.07345	.07344	0	13.61433	13.61640	-0.00089
1	1	0	31.79	31.86	.07501	.07530	-2	13.33199	13.28021	0.00773
0	2	4	45.39	45.38	.14886	.14874	1	6.71767	6.72310	-0.00361
1	1	6	50.80	50.82	.18399	.18407	0	5.43522	5.43281	0.00246
1	2	2	51.37	51.36	.18786	.18779	0	5.32324	5.32523	-0.00100

ZAHL DER REFLEXE 6

GITTERKONSTANTEN
A 5.3460 B 5.3460 C 13.8501 C/A 2.5907 ZVOL 342.7913
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.24	19.21	.02793	.02784	0	35.80804	35.92532	-0.02263
1	0	1	20.29	20.21	.03103	.03077	2	32.23186	32.49777	-0.02546
0	1	2	23.13	23.09	.04019	.04005	1	24.88058	24.96889	-0.01523
1	0	4	32.28	32.26	.07728	.07716	1	12.94067	12.95944	-0.00828
0	2	4	47.18	47.19	.16015	.16020	0	6.24410	6.24222	0.00129
1	1	6	52.31	52.33	.19431	.19438	0	5.14654	5.14463	0.00200
1	2	2	54.00	54.01	.20611	.20612	0	4.85184	4.85152	0.00017

ZAHL DER REFLEXE 7
MAXIMALE ABWEICHUNG 2
NIHFF6 90K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3458 B 5.3458 C 13.8653 C/A 2.5937 ZVOL 343.1384
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.25	19.19	.02796	.02777	1	35.77119	36.00395	-0.04489
1	0	1	20.24	20.21	.03087	.03077	1	32.38963	32.50253	-0.01080
0	1	2	23.12	23.09	.04016	.04003	1	24.90182	24.98433	-0.01423
1	0	4	32.26	32.24	.07718	.07706	1	12.95630	12.97723	-0.00923
1	1	0	33.50	33.50	.08306	.08304	0	12.03993	12.04207	-0.00034
0	2	4	47.17	47.18	.16009	.16010	0	6.24660	6.24609	0.00035
1	1	6	52.27	52.29	.19403	.19414	-1	5.15386	5.15089	0.00310
1	2	2	54.00	54.01	.20611	.20611	0	4.85184	4.85179	0.00003

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NIHFF6 123K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3463 B 5.3463 C 13.8515 C/A 2.5909 ZVOL 342.8672
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.24	19.21	.02793	.02783	0	35.80804	35.93277	-0.02406
1	0	1	20.23	20.21	.03084	.03077	0	32.42133	32.50188	-0.00770
0	1	2	23.13	23.09	.04019	.04004	1	24.88058	24.97250	-0.01586
1	0	4	32.27	32.26	.07723	.07715	0	12.94849	12.96170	-0.00583
1	1	0	33.50	33.50	.08306	.08303	0	12.03993	12.04446	-0.00071
0	2	4	47.17	47.19	.16009	.16018	0	6.24660	6.24313	0.00239
1	1	6	52.31	52.32	.19431	.19434	0	5.14654	5.14550	0.00109
1	2	2	54.00	54.00	.20611	.20610	0	4.85184	4.85212	-0.00015

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
NIHFF6 123K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3495 B 5.3495 C 13.8497 C/A 2.5890 ZVOL 343.2314
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.23	19.21	.02790	.02784	0	35.84496	35.93325	-0.01510
1	0	1	20.23	20.20	.03084	.03074	1	32.42133	32.53595	-0.01095
0	1	2	23.14	23.08	.04023	.04001	2	24.85938	24.99107	-0.02272
1	0	4	32.30	32.25	.07737	.07713	2	12.92509	12.96506	-0.01764
1	1	0	33.50	33.48	.08306	.08293	1	12.03993	12.05886	-0.00297
0	2	4	47.18	47.17	.16015	.16006	0	6.24410	6.24777	-0.00253
1	1	6	52.28	52.31	.19410	.19428	-1	5.15203	5.14734	0.00490
1	2	2	53.96	53.97	.20575	.20587	-1	4.86017	4.85750	0.00140

GITTERKONSTANTEN
A 5.3563 B 5.3563 C 13.8639 C/A 2.5893 ZVOL 344.4619
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.25	19.19	.02796	.02778	1	35.77119	35.99702	-0.04356
1	0	1	20.21	20.17	.03078	.03066	1	32.48488	32.61746	-0.01266
0	1	2	23.11	23.06	.04012	.03992	2	24.92311	25.05107	-0.02204
1	0	4	32.23	32.22	.07704	.07696	0	12.97978	12.99402	-0.00627
1	1	0	33.47	33.43	.08291	.08272	1	12.06091	12.08967	-0.00451
0	2	4	47.10	47.11	.15964	.15967	0	6.26412	6.26277	0.00093
1	1	6	52.23	52.25	.19375	.19384	0	5.16121	5.15901	0.00229
1	2	2	53.88	53.90	.20526	.20535	0	4.87185	4.86976	0.00110

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 2
NIHEF6 156K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3614 B 5.3614 C 13.8401 C/A 2.5814 ZVOL 344.5186
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.28	19.23	.02804	.02788	1	35.66101	35.87328	-0.04101
1	0	1	20.23	20.16	.03084	.03062	2	32.42133	32.66147	-0.02293
0	1	2	23.10	23.05	.04009	.03991	1	24.94438	25.05696	-0.01939
1	0	4	32.27	32.24	.07723	.07708	1	12.94849	12.97405	-0.01128
1	1	0	33.42	33.40	.08267	.08256	1	12.09598	12.11251	-0.00259
0	2	4	47.09	47.10	.15958	.15964	0	6.26663	6.26424	0.00164
1	1	6	52.26	52.28	.19396	.19406	-1	5.15570	5.15297	0.00285
1	2	2	53.84	53.85	.20498	.20503	0	4.87856	4.87739	0.00061

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

NIHFF6 173K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3692 B 5.3692 C 13.8445 C/A 2.5785 ZVOL 345.6267
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.27	19.22	.02801	.02786	1	35.69771	35.89639	-0.03837
1	0	1	20.18	20.13	.03069	.03054	1	32.58052	32.74855	-0.01601
0	1	2	23.07	23.03	.03999	.03982	1	25.00841	25.11194	-0.01781
1	0	4	32.23	32.22	.07704	.07697	0	12.97978	12.99281	-0.00574
1	1	0	33.40	33.35	.08258	.08232	2	12.11006	12.14755	-0.00586
0	2	4	47.04	47.05	.15926	.15929	0	6.27920	6.27799	0.00083
1	1	6	52.22	52.23	.19368	.19375	0	5.16304	5.16121	0.00192
1	2	2	53.75	53.77	.20435	.20446	-1	4.89368	4.89084	0.00149

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 2
NIHFF6 190K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3767 B 5.3767 C 13.8348 C/A 2.5731 ZVOL 346.3523
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.28	19.23	.02804	.02790	1	35.66101	35.84584	-0.03572
1	0	1	20.17	20.11	.03066	.03046	1	32.61247	32.82639	-0.02037
0	1	2	23.05	23.01	.03992	.03976	1	25.05124	25.14940	-0.01687
1	0	4	32.23	32.22	.07704	.07696	0	12.97978	12.99399	-0.00626
1	1	0	33.34	33.30	.08229	.08209	1	12.15244	12.18163	-0.00456
0	2	4	47.00	47.01	.15900	.15905	0	6.28928	6.28735	0.00132
1	1	6	52.21	52.22	.19362	.19368	0	5.16488	5.16316	0.00180

GITT- KONSTANTEN

A 5.4256 B .3356 C 13.2362 C/A 2.5601 VOL 397.9359

AL 90.000 BE 90.00[illegible] GA 120.00[illegible]

LAM 1.54050 SIN

H	K	L	TH, E	2TH	SIN, E	SIN**2	DELTA	1/SIN**2 E	1/SIN**2	ABWEICHUNG
		3	19.26	19.23	.02738	.02789	0	35.73445	35.85338	-0.02207
1	1	1	20.10	20.06	.03045	.03037	1	32.83769	32.9 7665	-0.01319
0	1	2	23.02	22.97	.03982	.03967	1	25.11571	25.20836	-0.01590
1	0	4	32.21	32.19	.07695	.07685	0	12.99548	13.01102	-0.00684
1	1	0	33.29	33.22	.08204	.08169	1	12.18794	12.24197	-0.00580
0	2	4	46.94	46.92	.15849	.15849	0	6.30446	6.30209	0.00164
1	1	6	52.17	52.18	.19334	.19339	0	5.17225	5.17102	0.00128
1	2	2	53.53	53.61	.20332	.20334	0	4.92077	4.91986	0.00121

ZAHL DER REFLEX

MAXIMALE ABWEICHUNG

GITTERKONSTANTEN

A 5.3903 B 5.3903 C 13.2359 C/A 2.5669 VOL 348.1409

AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000

LAM 1.54050 SIN

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIN**2 E	SIN**2	DELTA	1/SIN**2 E	1/SIN**2	ABWEICHUNG
0	0	3	19.23	19.23	.02790	.02789	0	35.84496	35.85182	-0.00132
1	0	1	20.10	20.06	.03045	.03037	1	32.83769	32.97665	-0.01319
0	1	2	23.01	22.97	.03978	.03962	1	25.13724	25.23849	-0.01737
1	0	4	32.20	32.19	.07690	.07685	0	13.00333	13.01878	-0.00680
1	1	0	33.28	33.22	.08200	.08169	1	12.19506	12.24352	-0.00755
0	2	4	46.92	46.92	.15849	.15849	0	6.31953	6.30963	-0.00007
1	1	6	52.15	52.16	.19320	.19325	0	5.17594	5.17475	0.00124
1	2	2	53.53	53.56	.20280	.20297	-1	4.93099	4.92675	0.00221

ZAHL DER REFLEXE 9

MAXIMALE ABWEICHUNG

NIHFF6 240K

GITTERKONSTANTEN
A 5.3947 B 5.3947 C 13.8326 C/A 2.5641 ZVOL 348.6184
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.25	19.24	.02796	.02791	0	35.77119	35.83432	-0.01219
1	0	1	20.08	20.05	.03039	.03028	1	32.90248	33.02286	-0.01142
0	1	2	23.00	22.96	.03975	.03958	1	25.15880	25.26265	-0.01781
1	0	4	32.19	32.18	.07686	.07679	0	13.01122	13.02213	-0.00480
1	1	0	33.22	33.19	.08171	.08154	1	12.23792	12.26331	-0.00395
0	2	4	46.89	46.90	.15830	.15834	0	6.31715	6.31567	0.00102
1	1	6	52.14	52.15	.19313	.19317	0	5.17778	5.17682	0.00101
1	2	2	53.50	53.52	.20259	.20267	0	4.93611	4.93408	0.00106

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NIHFF6 256K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4006 B 5.4006 C 13.8267 C/A 2.5602 ZVOL 349.2373
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.25	19.25	.02796	.02793	0	35.77119	35.80415	-0.00636
1	0	1	20.10	20.03	.03045	.03023	2	32.83769	33.08508	-0.02347
0	1	2	22.98	22.94	.03968	.03953	1	25.20203	25.29404	-0.01577
1	0	4	32.20	32.18	.07690	.07677	1	13.00333	13.02514	-0.00960
1	1	0	33.17	33.15	.08147	.08137	1	12.27378	12.29024	-0.00256
0	2	4	46.87	46.87	.15817	.15814	0	6.32224	6.32351	-0.00087
1	1	6	52.12	52.14	.19300	.19308	0	5.18148	5.17909	0.00250

GITTERKONSTANTEN
A 5.4092 B 5.4092 C 13.8247 C/A 2.5558 ZVOL 350.2293
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.26	19.25	.02798	.02794	0	35.73445	35.79384	-0.01147
1	0	1	20.05	20.00	.03030	.03014	1	33.00000	33.17865	-0.01692
0	1	2	22.97	22.92	.03965	.03945	1	25.22369	25.34607	-0.02111
1	0	4	32.18	32.16	.07681	.07670	1	13.01909	13.03734	-0.00803
1	1	0	33.11	33.10	.08119	.08111	0	12.31707	12.32940	-0.00191
0	2	4	46.81	46.82	.15779	.15781	0	6.33754	6.33674	0.00055
1	1	6	52.09	52.11	.19279	.19286	0	5.18703	5.18516	0.00195
1	2	2	53.36	53.37	.20161	.20167	0	4.96014	4.95868	0.00076

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
NIHFF6 290K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4160 B 5.4160 C 13.8288 C/A 2.5533 ZVOL 351.2825
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.26	19.24	.02798	.02792	0	35.73445	35.81477	-0.01552
1	0	1	20.03	19.98	.03024	.03007	1	33.06520	33.25543	-0.01799
0	1	2	22.92	22.90	.03948	.03938	0	25.33237	25.39526	-0.01075
1	0	4	32.15	32.14	.07667	.07661	0	13.04275	13.05381	-0.00486
1	1	0	33.09	33.06	.08109	.08090	1	12.33154	12.36038	-0.00447
0	2	4	46.75	46.77	.15741	.15751	-1	6.35290	6.34882	0.00279
1	1	6	52.06	52.07	.19258	.19259	0	5.19260	5.19240	0.00021
1	2	2	53.29	53.30	.20112	.20118	0	4.97222	4.97056	0.00086

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NIHEF6 306K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4270 B 5.4270 C 13.8281 C/A 2.5480 ZVOL 352.7012
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEE	2THBER	SIGGEE	SIGBER	DELTA	1/SIGGEE	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.27	19.24	.02801	.02792	0	35.69771	35.81114	-0.02192
1	0	1	19.98	19.94	.03009	.02996	1	33.22923	33.37701	-0.01395
0	1	2	22.90	22.86	.03941	.03927	1	25.37605	25.46548	-0.01528
1	0	4	32.12	32.12	.07653	.07650	0	13.06648	13.07170	-0.00230
1	1	0	32.98	32.99	.08057	.08057	0	12.41163	12.41004	0.00011
0	2	4	46.69	46.70	.15703	.15708	0	6.36833	6.36638	0.00133
1	1	6	52.01	52.02	.19224	.19227	0	5.20189	5.20099	0.00094
1	2	2	53.19	53.19	.20042	.20042	0	4.98957	4.98960	-0.00001

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
NIHEF6 323K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4354 B 5.4354 C 13.8155 C/A 2.5417 ZVOL 353.4690
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEE	2THBER	SIGGEE	SIGBER	DELTA	1/SIGGEE	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.27	19.26	.02801	.02798	0	35.69771	35.74588	-0.00931
1	0	1	19.94	19.91	.02997	.02988	0	33.36136	33.46313	-0.00959
0	1	2	22.90	22.85	.03941	.03921	1	25.37605	25.50453	-0.02194
1	0	4	32.13	32.12	.07658	.07651	0	13.05857	13.07036	-0.00518
1	1	0	32.95	32.93	.08043	.08033	1	12.43362	12.44930	-0.00242
0	2	4	46.66	46.66	.15684	.15683	0	6.37606	6.37614	-0.00005
1	1	6	52.00	52.01	.19217	.19223	0	5.20375	5.20219	0.00163

GITTERKONSTANTEN
A 5.4420 B 5.4420 C 13.8131 C/A 2.5393 ZVOL 354.2610
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.30	19.27	.02810	.02798	1	35.58786	35.73369	-0.02821
1	0	1	19.90	19.89	.02986	.02982	0	33.49423	33.53423	-0.00376
0	1	2	22.87	22.83	.03931	.03915	1	25.44177	25.54373	-0.01739
1	0	4	32.12	32.11	.07653	.07646	0	13.06648	13.07847	-0.00527
1	1	0	32.92	32.89	.08028	.08013	1	12.45566	12.47932	-0.00365
0	2	4	46.61	46.63	.15652	.15659	0	6.38898	6.38594	0.00208
1	1	6	51.98	51.99	.19203	.19207	0	5.20748	5.20639	0.00113
1	2	2	53.04	53.05	.19037	.19041	0	5.01577	5.01470	0.00055

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
NIHEF6 356K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4495 B 5.4495 C 13.8094 C/A 2.5341 ZVOL 355.1431
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.30	19.27	.02810	.02800	0	35.58786	35.71436	-0.02448
1	0	1	19.89	19.87	.02983	.02975	0	33.52757	33.61523	-0.00824
0	1	2	22.85	22.81	.03924	.03908	1	25.48573	25.58740	-0.01733
1	0	4	32.11	32.10	.07649	.07641	0	13.07442	13.08644	-0.00528
1	1	0	32.87	32.85	.08005	.07991	1	12.49254	12.51378	-0.00327
0	2	4	46.56	46.58	.15620	.15633	-1	6.40194	6.39685	0.00347
1	1	6	51.96	51.97	.19189	.19191	0	5.21121	5.21073	0.00049
1	2	2	52.97	52.98	.19888	.19891	0	5.02808	5.02751	0.00029

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

GITTERKONSTANTEN
A 5.4597 B 5.4597 C 13.8044 C/A 2.5284 ZVOL 356.3455
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.29	19.28	.02807	.02802	0	35.62440	35.68840	-0.01238
1	0	1	19.86	19.84	.02974	.02965	0	33.62796	33.72551	-0.00916
0	1	2	22.83	22.78	.03917	.03899	1	25.52983	25.64677	-0.01991
1	0	4	32.09	32.09	.07639	.07635	0	13.09027	13.09731	-0.00309
1	1	0	32.83	32.78	.07986	.07961	2	12.52216	12.56072	-0.00593
0	2	4	46.51	46.53	.15589	.15596	0	6.41495	6.41170	0.00221
1	1	6	51.93	51.94	.19169	.19169	0	5.21681	5.21664	0.00018
1	2	2	52.86	52.88	.19812	.19822	-1	5.04751	5.04496	0.00131

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 2
NIHEF6 390K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4782 B 5.4782 C 13.8003 C/A 2.5191 ZVOL 358.6555
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.26	19.28	.02798	.02804	0	35.73445	35.66747	0.01295
1	0	1	19.81	19.78	.02959	.02947	1	33.79617	33.92784	-0.01232
0	1	2	22.76	22.73	.03893	.03882	1	25.68500	25.75998	-0.01273
1	0	4	32.05	32.05	.07621	.07620	0	13.12213	13.12298	-0.00037
1	1	0	32.69	32.67	.07920	.07908	1	12.62669	12.64585	-0.00294
0	2	4	46.45	46.42	.15551	.15528	2	6.43061	6.44000	-0.00637
1	1	6	51.85	51.87	.19114	.19123	0	5.23180	5.22946	0.00243
1	2	2	52.67	52.70	.19680	.19697	-1	5.08137	5.07680	0.00234

GITTERKONSTANTEN
A 5.4862 B 5.4862 C 13.8079 C/A 2.5168 ZVOL 359.0034
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.28	19.27	.02804	.02801	0	35.66101	35.70694	-0.00888
1	0	1	19.78	19.75	.02950	.02939	1	33.89772	34.02106	-0.01153
0	1	2	22.74	22.70	.03887	.03873	1	25.72964	25.82057	-0.01542
1	0	4	32.03	32.03	.07611	.07607	0	13.13807	13.14583	-0.00340
1	1	0	32.61	32.62	.07882	.07885	0	12.68703	12.68305	0.00061
0	2	4	46.34	46.36	.15481	.15492	-1	6.45949	6.45514	0.00294
1	1	6	51.81	51.82	.19086	.19087	0	5.23932	5.23921	0.00012
1	2	2	52.62	52.62	.19645	.19643	0	5.09034	5.09114	-0.00041

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
NIHEF6 423K

GITTERKONSTANTEN
A 5.4985 B 5.4985 C 13.8077 C/A 2.5112 ZVOL 361.5234
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.30	19.27	.02810	.02801	0	35.58786	35.70586	-0.02283
1	0	1	19.77	19.71	.02947	.02928	1	33.93175	34.15775	-0.02110
0	1	2	22.66	22.67	.03860	.03861	0	25.90323	25.89903	0.00172
1	0	4	31.99	32.00	.07593	.07595	0	13.17010	13.16594	0.00182
1	1	0	32.56	32.55	.07859	.07849	0	12.72495	12.74012	-0.00231
0	2	4	46.25	46.29	.15424	.15445	-2	6.48326	6.47476	0.00575
1	1	6	51.77	51.76	.19059	.19052	0	5.24687	5.24883	-0.00203
1	2	2	52.50	52.50	.19562	.19560	0	5.11197	5.11258	-0.00031

ZAHL DER REFLEXE 8
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

NIHEF6 440K

GITTERKONSTANTEN
A 5.5054 B 5.5054 C 13.8063 C/A 2.5078 ZVOL 362.3896
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
1	0	1	19.72	19.69	.02932	.02921	1	34.10231	34.23334	-0.01221
0	1	2	22.63	22.65	.03850	.03855	0	25.97707	25.94113	0.00607
1	0	4	31.97	31.99	.07584	.07590	0	13.18615	13.17543	0.00469
0	2	4	46.24	46.25	.15418	.15420	0	6.48591	6.48529	0.00042
1	1	6	51.74	51.74	.19038	.19035	0	5.25253	5.25358	-0.00108
1	2	2	52.43	52.44	.19513	.19514	0	5.12467	5.12449	0.00009

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

MNGEF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.1456 B 5.1456 C 13.6159 C/A 2.6461 ZVOL 312.2021
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.47	19.55	.02859	.02880	-2	34.97498	34.72072	0.04976
0	1	2	23.80	23.85	.04252	.04268	-1	23.51830	23.43176	0.01538
1	0	4	33.12	33.09	.08124	.08108	1	12.30983	12.33368	-0.01079

ZAHL DER REFLEXE 3
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

CAGEF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4410 B 5.4410 C 13.9833 C/A 2.5700 ZVOL 358.5022
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
1	0	1	19.80	19.87	.02956	.02975	-1	33.83002	33.60858	0.02077
0	1	2	22.64	22.74	.03853	.03886	-3	25.95441	25.73549	0.03708
1	0	4	31.82	31.85	.07515	.07527	-1	13.30751	13.28604	0.00935
1	1	0	32.87	32.90	.08005	.08016	-1	12.49254	12.47500	0.00270
0	2	4	46.43	46.44	.15538	.15543	0	6.43585	6.43387	0.00134
1	1	6	51.61	51.60	.18949	.18939	1	5.27720	5.28009	-0.00298
1	2	2	53.03	53.02	.19930	.19918	1	5.01753	5.02065	-0.00161

ZAHL DER REFLEXE 7
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

SRGEF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 7.0925 B 7.0925 C 6.8393 C/A 0.9643 ZVOL 297.0434
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	0	25.07	25.09	.04710	.04718	0	21.22937	21.19722	0.00380
0	1	2	29.85	29.88	.06633	.06646	-1	15.07520	15.04692	0.00627
2	0	2	39.48	39.41	.11408	.11363	4	8.76604	8.80013	-0.01253
2	1	1	41.03	41.03	.12282	.12276	0	8.14220	8.14594	-0.00124
1	2	2	47.27	47.29	.16073	.16081	0	6.22171	6.21849	0.00149
2	2	0	51.48	51.50	.18861	.18870	0	5.30206	5.29931	0.00130
1	0	4	55.75	55.76	.21860	.21866	0	4.57462	4.57333	0.00096

ZAHL DER REFLEXE 7
MAXIMALE ABWEICHUNG 4

GITTERKONSTANTEN
A 5.5097 B 5.5097 C 13.8909 C/A 2.5212 ZVOL 365.1770
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEE	2THBER	SIOGEE	SIOBER	DELTA	1/SIOGEE	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.55	22.59	.03823	.03836	-1	26.15932	26.07077	0.01492
1	0	4	31.80	31.85	.07505	.07525	-1	13.32383	13.28845	0.01540
1	1	0	32.46	32.48	.07812	.07818	0	12.80136	12.79179	0.00146
0	2	4	46.10	46.13	.15330	.15343	-1	6.52320	6.51770	0.00372
1	1	6	51.54	51.52	.18902	.18886	1	5.29056	5.29482	-0.00439
1	2	2	52.38	52.37	.19479	.19471	0	5.13376	5.13591	-0.00110

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NIHEF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4276 B 5.4276 C 13.8415 C/A 2.5502 ZVOL 353.1155
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEE	2THBER	SIOGEE	SIOBER	DELTA	1/SIOGEE	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	0	3	19.21	19.23	.02784	.02787	0	35.91893	35.88055	0.00740
0	1	2	22.84	22.86	.03920	.03924	0	25.50777	25.48465	0.00394
1	0	4	32.07	32.10	.07630	.07640	0	13.10619	13.08908	0.00751
1	1	0	32.98	32.98	.08057	.08056	0	12.41163	12.41349	-0.00029
0	2	4	46.65	46.68	.15677	.15696	-1	6.37864	6.37117	0.00510
1	1	6	52.00	51.99	.19217	.19204	1	5.20375	5.20729	-0.00369
1	2	2	53.19	53.19	.20042	.20035	0	4.98957	4.99116	-0.00082

ZAHL DER REFLEXE 7
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

COHFF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4896 B 5.4896 C 13.8538 C/A 2.5236 ZVOL 361.5515
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.66	22.67	.03860	.03861	0	25.90923	25.89729	0.00202
1	0	4	31.98	31.95	.07588	.07571	1	13.17811	13.20863	-0.01334
1	1	0	32.64	32.60	.07896	.07875	2	12.66433	12.69871	-0.00526
0	2	4	46.28	46.29	.15443	.15446	0	6.47532	6.47432	0.00068
1	1	6	51.68	51.69	.18997	.19003	0	5.26390	5.26232	0.00163
1	2	2	52.56	52.58	.19603	.19611	0	5.10114	5.09917	0.00101

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

COHFF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.5485 B 5.5485 C 13.9426 C/A 2.5129 ZVOL 371.7173
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	0	1	19.52	19.53	.02874	.02875	0	34.79776	34.78612	0.00107
0	1	2	22.44	22.46	.03786	.03790	0	26.41309	26.38324	0.00500
1	0	4	31.68	31.69	.07450	.07453	0	13.42234	13.41817	0.00181
1	1	0	32.23	32.24	.07704	.07709	0	12.97978	12.97261	0.00108
0	2	4	45.83	45.84	.15160	.15161	0	6.59609	6.59581	0.00019
1	1	6	51.24	51.24	.18697	.18695	0	5.34845	5.34890	-0.00046
1	2	2	51.99	51.99	.19210	.19207	0	5.20561	5.20633	-0.00037

CUTIF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.2716 B 5.2716 C 13.3096 C/A 2.5248 ZVOL 320.3086
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.61	23.62	.04185	.04186	0	23.89288	23.88809	0.00084
0	2	4	48.31	48.31	.16745	.16745	0	5.97194	5.97202	-0.00006
1	1	6	53.98	53.98	.20597	.20597	0	4.85517	4.85519	-0.00002

ZAHL DER REFLEXE 3
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

FETIF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.3049 B 5.3049 C 13.5926 C/A 2.5623 ZVOL 331.2627
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.35	23.36	.04095	.04096	0	24.42032	24.41777	0.00044
0	2	4	47.75	47.75	.16382	.16382	0	6.10439	6.10445	-0.00004
1	1	6	53.12	53.12	.19993	.19993	0	5.00177	5.00179	-0.00002

ZAHL DER REFLEXE 3
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

NIZRF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4833 B 5.4833 C 13.8489 C/A 2.5256 ZVOL 360.5991
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.69	22.69	.03870	.03868	0	25.84164	25.85124	-0.00163
1	0	4	31.98	31.97	.07588	.07580	0	13.17811	13.19203	-0.00608
1	1	0	32.64	32.64	.07896	.07893	0	12.66433	12.66978	-0.00083
0	2	4	46.33	46.33	.15475	.15473	0	6.46212	6.46281	-0.00047
1	1	6	51.72	51.73	.19025	.19029	0	5.25632	5.25515	0.00121
1	2	2	52.63	52.64	.19652	.19654	0	5.08854	5.08805	0.00025

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

$CoSn_xZr_{1-x}$-Mischkristallreihe; Röntgenaufnahmen bei Raumtemperatur (Gold-Eichungen)

GITTERKONSTANTEN
A 5.5586 B 5.5586 C 13.0429 C/A 2.5083 ZVOL 373.0786
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIGBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.42	22.43	.03779	.03781	0	26.45959	26.44964	0.00183
1	0	4	31.66	31.67	.07441	.07445	0	13.43988	13.43529	0.00156
1	1	0	32.16	32.18	.07672	.07681	0	13.03486	13.01931	0.00226
0	2	4	45.79	45.78	.15135	.15124	1	6.60699	6.61216	-0.00346
1	1	6	51.19	51.20	.18663	.18667	0	5.35820	5.35702	0.00121
1	2	2	51.89	51.90	.19141	.19142	0	5.22430	5.22411	0.00009

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
COSNO.3ZR0.7F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4318 B 5.4318 C 13.9790 C/A 2.5736 ZVOL 357.1707
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIGBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.73	22.77	.03883	.03896	-1	25.75197	25.67020	0.01389
1	0	4	31.87	31.88	.07538	.07539	0	13.26687	13.26468	0.00076
1	1	0	32.02	32.06	.08028	.08043	-1	12.45566	12.43248	0.00358
0	2	4	46.49	46.50	.15576	.15582	0	6.42017	6.41755	0.00178
1	1	6	51.65	51.65	.18977	.18973	0	5.26959	5.27059	-0.00103
1	2	2	53.12	53.11	.19993	.19982	1	5.00177	5.00439	-0.00136

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

COSNO.5ZRO.5F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.3478 B 5.3478 C 13.9654 C/A 2.6114 ZVOL 345.8799
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.00	23.03	.03975	.03983	0	25.15880	25.10822	0.00869
1	0	4	32.09	32.08	.07639	.07633	0	13.09027	13.10074	-0.00459
1	1	0	33.46	33.49	.08286	.08298	-1	12.06792	12.05127	0.00261
0	2	4	47.03	47.05	.15919	.15931	-1	6.28171	6.27706	0.00320
1	1	6	52.05	52.05	.19251	.19249	0	5.19445	5.19505	-0.00062
1	2	2	53.97	53.96	.20590	.20579	1	4.85684	4.85944	-0.00136

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

COSNO.7ZRO.3F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.2889 B 5.2889 C 13.9630 C/A 2.6400 ZVOL 338.2478
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.18	23.21	.04036	.04045	0	24.77483	24.72124	0.00928
1	0	4	32.21	32.22	.07695	.07697	0	12.99548	12.99253	0.00130
1	1	0	33.85	33.87	.08475	.08484	0	11.79934	11.78734	0.00190
0	2	4	47.42	47.44	.16169	.16180	-1	6.18466	6.18032	0.00301
1	1	6	52.33	52.33	.19444	.19439	0	5.14288	5.14441	-0.00160
1	2	2	54.58	54.57	.21022	.21012	0	4.75699	4.75908	-0.00111

ZAHL DER REFLEXE 6

COSNO.9ZRO.1F6 4U

GITTERKONSTANTEN
A 5.2398 B 5.2398 C 13.0223 C/A 2.6570 ZVOL 331.0205
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SY 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.37	23.39	.04102	.04106	0	24.37910	24.35727	0.00381
1	0	4	32.38	32.39	.07774	.07779	0	12.86299	12.85583	0.00317
1	1	0	34.20	34.20	.08646	.08644	0	11.56610	11.56922	-0.00050
0	2	4	47.81	47.82	.16420	.16422	0	6.08998	6.08932	0.00046
1	1	6	52.65	52.65	.19666	.19663	0	5.08495	5.08577	-0.00086
1	2	2	55.10	55.11	.21393	.21393	0	4.67449	4.67447	0.00001

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

$Ni_xZn_{1-x}ZrF_6$-Mischkristallreihe; Röntgenaufnahmen bei Raumtemperatur (Gold-Eichungen)

NI0.1ZN0.9ZRF6 (AU) 720C

GITTERKONSTANTEN
A 5.5628 B 5.5628 C 13.8081 C/A 2.4984 ZVOL 372.4409
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.41	22.44	.03776	.03785	0	26.48294	26.42650	0.01045
1	0	4	31.70	31.73	.07459	.07471	-1	13.40585	13.38558	0.00879
1	1	0	32.13	32.16	.07658	.07669	-1	13.05857	13.04040	0.00288
0	2	4	45.80	45.80	.15142	.15140	0	6.60427	6.60513	-0.00058
1	1	6	51.29	51.29	.18731	.18726	0	5.33873	5.34006	-0.00136
1	2	2	51.87	51.87	.19129	.19123	0	5.22805	5.22931	-0.00064

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NI0.3ZN0.7ZRF6 AU 720C

GITTERKONSTANTEN
A 5.5337 B 5.5337 C 13.9044 C/A 2.5120 ZVOL 369.5210
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.49	22.50	.03803	.03806	0	26.29726	26.27988	0.00292
1	0	4	31.78	31.77	.07496	.07488	0	13.34016	13.35530	-0.00658
1	1	0	32.30	32.30	.07737	.07733	0	12.92509	12.93143	-0.00096
0	2	4	45.92	45.93	.15217	.15221	0	6.57165	6.56997	0.00113
1	1	6	51.36	51.37	.18779	.18781	0	5.32518	5.32466	0.00053
1	2	2	52.08	52.08	.19272	.19271	0	5.18890	5.18904	-0.00008

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

GITTERKONSTANTEN
A 5.5183 B 5.5189 C 13.8801 C/A 2.5150 ZVOL 366.1084
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.55	22.57	.03823	.03829	0	26.15932	26.11664	0.00719
1	0	4	31.85	31.85	.07528	.07524	0	13.28310	13.29016	-0.00307
1	1	0	32.42	32.42	.07793	.07792	0	12.83211	12.83445	-0.00036
0	2	4	46.06	46.08	.15305	.15316	-1	6.53392	6.52916	0.00320
1	1	6	51.51	51.51	.18881	.18878	0	5.29631	5.29725	-0.00098
1	2	2	52.29	52.29	.19417	.19412	0	5.15020	5.15144	-0.00063

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
NI0.7ZN0.3ZRF6 AU 720C

GITTERKONSTANTEN
A 5.5008 B 5.5008 C 13.8727 C/A 2.5220 ZVOL 363.5176
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.61	22.63	.03843	.03847	0	26.02245	25.99155	0.00522
1	0	4	31.89	31.89	.07547	.07547	0	13.25066	13.25079	-0.00006
1	1	0	32.53	32.53	.07844	.07843	0	12.74780	12.75039	-0.00039
0	2	4	46.19	46.20	.15397	.15390	0	6.49919	6.49789	0.00088
1	1	6	51.60	51.60	.18943	.18941	0	5.27911	5.27960	-0.00051
1	2	2	52.46	52.46	.19534	.19533	0	5.11922	5.11949	-0.00014

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

NI0.9ZN0.1ZRF6 AU 720C

GITTERKONSTANTEN
A 5.4897 B 5.4897 C 13.8579 C/A 2.5243 ZVOL 361.6655
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.68	22.67	.03866	.03861	0	25.86415	25.90254	-0.00650
1	0	4	31.93	31.94	.07565	.07563	0	13.21835	13.21375	0.00201
1	1	0	32.59	32.60	.07873	.07875	0	12.70217	12.69903	0.00048
0	2	4	46.25	46.28	.15424	.15442	-1	6.48326	6.47564	0.00516
1	1	6	51.69	51.68	.19004	.18996	0	5.26200	5.26416	-0.00224
1	2	2	52.58	52.57	.19617	.19610	0	5.09754	5.09948	-0.00099

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

$NiSn_xZr_{1-x}F_6$-Mischkristallreihe; Röntgenaufnahmen bei Raumtemperatur (Gold-Eichungen)

NISNO.1ZRO.9F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4415 B 5.4415 C 13.8585 C/A 2.5468 ZVOL 355.3584
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.81	22.81	.03910	.03907	0	25.57401	25.59363	-0.00334
1	0	4	32.04	32.04	.07616	.07614	0	13.13010	13.13350	-0.00149
1	1	0	32.89	32.90	.08014	.08015	0	12.47776	12.47698	0.00012
0	2	4	46.60	46.58	.15646	.15629	1	6.39157	6.39841	-0.00465
1	1	6	51.87	51.89	.19128	.19135	0	5.22805	5.22590	0.00223
1	2	2	53.03	53.04	.19930	.19937	0	5.01753	5.01586	0.00086

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NISNO.3ZRO.7F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.3223 B 5.3223 C 13.8647 C/A 2.6050 ZVOL 340.1123
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	2	23.11	23.16	.04012	.04027	-1	24.92311	24.83162	0.01580
1	0	4	32.28	32.29	.07728	.07731	0	12.94067	12.93540	0.00233
1	1	0	33.64	33.65	.08373	.08378	0	11.94279	11.93636	0.00101
0	2	4	47.32	47.33	.16105	.16108	0	6.20932	6.20791	0.00098
1	1	6	52.40	52.40	.19493	.19489	0	5.13012	5.13121	-0.00115
1	2	2	54.25	54.25	.20788	.20783	0	4.81058	4.81171	-0.00059

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NISNO.7ZRO.3F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.2066 B 5.2066 C 13.8190 C/A 2.6541 ZVOL 324.4138
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	0	1	20.71	20.71	.03231	.03229	0	30.95132	30.97171	-0.00200
0	1	2	23.52	23.54	.04154	.04161	0	24.07347	24.03392	0.00694
1	1	0	34.40	34.43	.08744	.08754	0	11.43601	11.42306	0.00209
0	2	4	48.16	48.16	.16647	.16643	0	6.00697	6.00848	-0.00107
1	1	6	53.04	53.05	.19937	.19939	0	5.01577	5.01540	0.00039
1	2	2	55.49	55.49	.21672	.21669	0	4.61415	4.61484	-0.00037

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0
NISNO.7ZRO.1F6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.1718 B 5.1718 C 13.8105 C/A 2.6703 ZVOL 319.9041
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	0	1	20.80	20.84	.03259	.03269	0	30.68700	30.59537	0.00902
0	1	2	23.62	23.66	.04189	.04202	-1	23.87289	23.80026	0.01281
1	0	4	32.70	32.73	.07924	.07934	0	12.61917	12.60351	0.00700
1	1	0	34.64	34.66	.08863	.08872	0	11.28286	11.27112	0.00190
0	2	4	48.40	48.41	.16804	.16807	0	5.95108	5.95007	0.00071
1	1	6	53.24	53.24	.20077	.20070	0	4.98088	4.98251	-0.00173
1	2	2	55.88	55.87	.21954	.21946	0	4.55507	4.55662	-0.00084

ZAHL DER REFLEXE 7

ZN0.25CU0.75ZRF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.4831 B 5.4831 C 13.9140 C/A 2.5376 ZVOL 362.2634
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SY 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.66	22.66	.03860	.03857	0	25.90023	25.92717	-0.00304
1	0	4	31.88	31.87	.07542	.07534	0	13.25876	13.27256	-0.00601
1	1	0	32.66	32.64	.07906	.07893	1	12.64926	12.66869	-0.00298
0	2	4	46.23	46.26	.15412	.15428	-1	6.48857	6.48180	0.00458
1	1	6	51.58	51.58	.18929	.18926	0	5.28292	5.28384	-0.00095
1	2	2	52.62	52.62	.19645	.19644	0	5.09034	5.09064	-0.00015

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1
ZN0.5CU0.5ZRF6 AU

GITTERKONSTANTEN
A 5.5035 B 5.5035 C 13.9315 C/A 2.5314 ZVOL 365.4209
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SY 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.57	22.59	.03829	.03834	0	26.11356	26.07953	0.00574
1	0	4	31.80	31.80	.07505	.07503	0	13.32383	13.32878	-0.00216
1	1	0	32.54	32.51	.07849	.07835	1	12.74018	12.76304	-0.00349
0	2	4	46.11	46.12	.15336	.15333	0	6.52053	6.51989	0.00043
1	1	6	51.45	51.45	.18840	.18840	0	5.30782	5.30798	-0.00017
1	2	2	52.41	52.42	.19500	.19505	0	5.12830	5.12698	0.00068

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

ZNO.75CUO.25ZN16 AU

GITTERKONSTANTEN

A 5.5367 B 5.5367 C 13.9251 C/A 2.5151 ZVOL 369.6707

AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000

LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	ZTHGEF	ZTHBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	IZSIGEF	IZSIBER	ABWEICHUNG
0	1	2	22.48	22.50	.03709	.03804	0	26.93934	26.28577	0.00580
1	0	4	31.72	31.74	.07469	.07476	0	13.33939	13.34356	0.00566
1	1	0	32.31	32.31	.07742	.07741	0	12.91730	12.91744	-0.00002
0	2	4	45.90	45.93	.15204	.15217	-1	6.57707	6.57145	0.00377
1	1	6	51.34	51.33	.18765	.18756	0	5.32704	5.33100	-0.00264
1	2	2	52.11	52.11	.19293	.19287	0	5.18333	5.18477	-0.00073

ZAHL DER REFLEXE 6

MAXIMALE ABWEICHUNG 1

GITTERKONSTANTEN
A 9.7951 B 9.7951 C 10.1320 C/A 1.0344 ZVOL 841.8379
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.09	18.10	.02471	.02473	0	40.46129	40.42880	0.00278
1	0	2	20.39	20.41	.03133	.03136	0	31.91975	31.88588	0.00516
2	0	2	27.40	27.41	.05609	.05610	0	17.82777	17.82635	0.00037
2	1	1	29.20	29.19	.06354	.06349	0	15.73840	15.74056	-0.00265
3	0	0	31.61	31.62	.07418	.07420	0	13.48033	13.47627	0.00128
1	1	3	32.15	32.17	.07667	.07675	0	13.04275	13.02969	0.00462
2	1	2	33.02	33.04	.08076	.08083	0	12.38242	12.37142	0.00361
2	2	0	36.66	36.67	.09890	.09894	0	10.11087	10.10720	0.00126
4	1	0	49.18	49.18	.17316	.17314	0	5.77509	5.77554	-0.00030
3	1	4	53.09	53.09	.19972	.19965	0	5.00701	5.00872	-0.00150

ZAHL DER REFLEXE 10
MAXIMALE ABWEICHUNG 0
COGEF6 6H2O AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.6613 B 9.6613 C 9.8889 C/A 1.0236 ZVOL 799.3564
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.35	18.35	.02542	.02542	0	39.33229	39.33235	-0.00001
1	0	2	20.85	20.85	.03274	.03274	0	30.54160	30.54161	-0.00000

ZAHL DER REFLEXE 2
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

COTIF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.6012 B 9.6012 C 9.9626 C/A 1.0376 ZVOL 795.3157
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.46	18.47	.02573	.02574	0	38.86896	38.84430	0.00215
1	0	2	20.78	20.77	.03253	.03249	0	30.74542	30.77747	-0.00498
2	0	2	27.92	27.93	.05820	.05824	0	17.18246	17.17177	0.00281
2	1	1	29.79	29.79	.06607	.06605	0	15.13460	15.14088	-0.00152
2	1	2	33.69	33.70	.08397	.08398	0	11.90839	11.90776	0.00021

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 0
COHFF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.7917 B 9.7917 C 10.1326 C/A 1.0348 ZVOL 841.3018
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.09	18.11	.02471	.02475	0	40.46129	40.40091	0.00517
1	0	2	20.40	20.41	.03136	.03137	0	31.88982	31.88258	0.00095
2	0	1	22.73	22.72	.03883	.03878	0	25.75197	25.78571	-0.00572
2	0	2	27.39	27.41	.05605	.05612	0	17.84053	17.81990	0.00532
2	1	1	29.20	29.20	.06354	.06353	0	15.73840	15.73983	-0.00034
3	0	0	31.62	31.63	.07423	.07426	0	13.47203	13.46698	0.00150
1	1	3	32.17	32.17	.07676	.07676	0	13.02696	13.02773	-0.00027
2	1	2	33.05	33.05	.08090	.08087	0	12.36058	12.36570	-0.00168
3	2	1	47.56	47.56	.16259	.16254	0	6.15040	6.15231	-0.00111
4	1	0	49.19	49.20	.17322	.17326	0	5.77289	5.77156	0.00088
[illegible]										

COSIF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.3836 B 9.3836 C 9.7537 C/A 1.0394 ZVOL 743.7422
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.91	18.90	.02609	.02605	0	37.05692	37.10329	-0.00415
1	0	2	21.23	21.23	.03303	.03303	0	29.47000	29.47333	-0.00053
2	0	2	28.62	28.57	.06109	.06088	2	16.36874	16.42554	-0.01528
2	1	1	30.51	30.49	.06923	.06912	1	14.44469	14.46681	-0.00549
1	2	2	34.43	34.48	.08759	.08783	-2	11.41669	11.38531	0.01074

ZAHL DER REFLEXE 5
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

NIHEF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.7422 B 9.7422 C 10.0629 C/A 1.0329 ZVOL 827.0918
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA	1/SIQGEF	1/SIQBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.19	18.20	.02499	.02500	0	40.02135	39.99368	0.00238
1	0	2	20.53	20.54	.03176	.03177	0	31.49049	31.47577	0.00226
2	0	1	22.84	22.84	.03920	.03920	0	25.50777	25.51180	-0.00069
2	0	2	27.56	27.57	.05674	.05677	0	17.62532	17.61356	0.00305
3	0	0	31.79	31.80	.07501	.07501	0	13.33199	13.33124	0.00024
1	1	3	32.40	32.38	.07784	.07773	1	12.84754	12.86431	-0.00597
2	1	2	33.22	33.24	.08171	.08178	0	12.23792	12.22818	0.00322
2	2	0	36.88	36.89	.10005	.10002	0	9.99473	9.99843	-0.00128
3	1	1	39.50	39.51	.11419	.11421	0	8.75752	8.75586	0.00071
0	4	2	46.65	46.66	.15677	.15677	0	6.37864	6.37735	0.00047
4	1	0	49.48	49.47	.17514	.17503	1	5.70962	5.71339	-0.00250
3	2	2	50.46	50.48	.18169	.18179	-1	5.50384	5.50073	0.00210
3	1	4	53.43	53.43	.20210	.20209	0	4.94811	4.94820	-0.00009

ZAHL DER REFLEXE 13
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NISNF6 6H2O AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.6876 B 9.6876 C 10.0077 C/A 1.0330 ZVOL 813.3611
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SINGEF	SINBER	DELTA	1/SINGEF	1/SINBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.30	18.30	.02529	.02529	0	39.54572	39.54645	-0.00006
1	0	2	20.65	20.65	.03212	.03212	0	31.12949	31.12965	-0.00003
2	0	1	22.99	22.97	.03971	.03964	0	25.18039	25.22746	-0.00807
2	0	2	27.73	27.73	.05742	.05741	0	17.41405	17.41843	-0.00114
2	1	1	29.53	29.53	.06495	.06493	0	15.39621	15.40214	-0.00143
3	0	0	31.98	31.98	.07588	.07586	0	13.17811	13.18215	-0.00128
2	1	2	33.41	33.43	.08262	.08270	0	12.10303	12.09232	0.00355
2	2	0	37.08	37.09	.10110	.10115	0	9.89094	9.88662	0.00150
3	1	1	39.76	39.74	.11563	.11550	1	8.64792	8.65806	-0.00440
4	1	0	49.75	49.77	.17694	.17701	0	5.65170	5.64950	0.00147

ZAHL DER REFLEXE 10
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

NI/RF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.7449 B 9.7449 C 10.0839 C/A 1.0348 ZVOL 829.2805
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.18	18.20	.02496	.02499	0	40.06500	40.01500	0.00423
1	0	2	20.51	20.51	.03169	.03167	0	31.55130	31.57742	-0.00400
2	0	1	22.80	22.83	.03907	.03915	0	25.59616	25.53976	0.00960
2	0	2	27.54	27.55	.05666	.05666	0	17.65044	17.64967	0.00020
2	1	1	29.34	29.35	.06414	.06414	0	15.59182	15.58976	0.00049
2	2	0	36.87	36.87	.10000	.09996	0	9.99996	10.00398	-0.00137

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0
NITIF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.5550 B 9.5550 C 9.8911 C/A 1.0352 ZVOL 782.9310
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.55	18.56	.02598	.02599	0	38.49599	38.47133	0.00216
1	0	2	20.91	20.91	.03293	.03292	0	30.36853	30.37961	-0.00111
2	0	2	28.12	28.10	.05902	.05891	1	16.94376	16.97374	-0.00793
2	1	1	29.93	29.94	.06668	.06672	0	14.99653	14.98905	0.00182
2	1	2	33.87	33.89	.08485	.08491	0	11.78582	11.77747	0.00281
0	4	2	47.61	47.61	.16291	.16289	0	6.13824	6.13919	-0.00066
4	1	0	50.50	50.50	.18196	.18195	0	5.49569	5.49591	-0.00015
3	2	2	51.52	51.53	.18888	.18888	0	5.29433	5.29433	0.00004
3	1	4	54.50	54.51	.20965	.20966	0	4.76989	4.76952	0.00033

GITTERKONSTANTEN
A 9.3086 B 9.3086 C 9.6228 C/A 1.0337 ZVOL 722.0920
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	0	19.07	19.06	.02744	.02739	0	36.44330	36.51320	-0.00630
0	1	2	21.50	21.49	.03479	.03476	0	28.74292	28.77086	-0.00449
2	0	2	28.87	28.88	.06214	.06214	0	16.09238	16.09146	0.00025
2	1	1	30.75	30.76	.07030	.07031	0	14.22542	14.22255	0.00072
1	3	1	33.91	33.92	.08504	.08505	0	11.75884	11.75766	0.00044
1	2	2	34.82	34.83	.08952	.08953	0	11.17008	11.16919	0.00031

ZAHL DER REFLEXE 6
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

NIGEF6 6H2C AU

GITTERKONSTANTEN
A 9.4474 B 9.4474 C 9.7737 C/A 1.0345 ZVOL 755.4475
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	0	18.76	18.77	.02656	.02659	0	37.64641	37.60997	0.00324
1	0	2	21.16	21.16	.03371	.03371	0	29.66312	29.66849	-0.00095
2	0	2	28.45	28.43	.06038	.06029	0	16.56085	16.58527	-0.00653
2	1	1	30.29	30.29	.06826	.06825	0	14.65027	14.65181	-0.00039
2	1	2	34.27	34.29	.08690	.08688	0	11.52031	11.50971	0.00361
0	4	2	48.18	48.19	.16660	.16665	0	6.00227	6.00063	0.00116
4	1	0	51.11	51.12	.18609	.18612	0	5.37385	5.37285	0.00068
3	2	2	52.17	52.16	.19334	.19324	1	5.17225	5.17497	-0.00190
3	1	4	55.19	55.20	.21457	.21459	0	4.66045	4.66007	0.00035

ZAHL DER REFLEXE 9
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

9. Literaturzitate

1.) J.L.Hoard u. W.B.Vincent, J.Amer.Chem.Soc. 62,3126 (1940)

2.) R.Hoppe u. K.Blinne, Z.anorg.allg.Chem. 291,269 (1957)

3.) R.Hoppe, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 75,569 (1958)

4.) G.Siebert u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 391,126 (1972)

5.) V.Wilhelm u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 407,13 (1974)

6.) B.Cox, J.Chem.Soc. 876 (1956)

7.) J.D.Hanawalt, H.W.Rinn u. L.K.Frevel, Ind.Engng.Chem. (analyt.Ed.), 10,468 (1938)

8.) E.Weise, Z.anorg.allg.Chem. 279,74 (1955)

9.) R.D.Peacock, J.Chem.Soc. 1291 (1956)

10.) M.K.Knorr, T.P.Perros u. Ch.R.Naeser, J.Amer.Chem.Soc. 80,5035 (1958)

11.) J.Moehs u. H.M.Haendler, Inorg.Chem. 7,2115 (1968)

12.) D.Reinen u. F.Steffens, Z.anorg.allg.Chem., im Druck

13.) R.Hoppe, K.Blinne u. W.Liebe, Intern.Conference on Coordination Chem., Thanet Press Margate (London), 132 (1959)

14.) B.Mehlhorn u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 425,180 (1976)

15.) R.Hoppe u. K.Blinne, Z.anorg.allg.Chem. 293,251 (1958)

16.) C.Keller u. M.Salzer, J.Inorg.Nucl.Chem. 29,2930 (1967)

17.) W.H.Zachariasen, Acta Crystallogr. (London) 2,388 (1949)

18.) B.Latourrette, C.Fouassier, B.Tanguy u. P.Hagenmüller, Z.anorg.allg.Chem. 431,31 (1977)

19.) W.Klemm u. R.Hoppe, Bull.Soc.Chim.Fr. 15 (1961)

20.) V.Wilhelm u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 414,130 (1975)

21.) R.Hoppe, V.Wilhelm u. B.Müller, Z.anorg.allg.Chem. 392,1 (1972)

22.) K.H.Jack u. V.Gutman, Acta Crystallogr. 4,246 (1951)

23.) R.Hoppe u. G.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 376,261 (1970)

24.) H.Henkel u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 359,160 (1968)

25.) R.Homann u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 368,271 (1969)

26.) B.Müller u.R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 392,37 (1972)

27.) R.Hoppe u. B.Müller, Naturwissenschaften 56,35 (1969)

28.) N.Bartlett u. P.R.Rao, Proc.Chem.Soc. 383 (1964)

29.) R.-H.Odenthal u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 384,1o4 (1972)

3o.) F.Steffens u. D.Reinen, Z.Naturforsch. 31b,894 (1976)

31.) M.Poulain u. J.Lucas, C.R.Acad.Sci.Ser.C 271,822 (197o)

32.) R.Hoppe in "2o Jahre Fonds der Chemischen Industrie", S.97 - 111, Verband der Chemischen Industrie Frankfurt, Verlag Chemie Weinheim (197o)

33.) M.Mansmann, Z.anorg.allg.Chem. 331,98 (1964)

34.) M.A.Hepworth,K.H.Jack, R.D.Peacock u. G.J.Westland, Acta Crystallogr. 1o,63 (1957)

35.) J.H.Burns, Acta Crystallogr. 15,1o98 (1962)

36.) G.Teufer, Acta Crystallogr. 9,539 (1956)

37.) H.Strunz u. B.Contag, Acta Crystallogr. 13,6o1 (196o)

38.) J.H.Burns, H.A.Levy u. O.L.Keller jr., Acta Crystallogr. B24,1675 (1968)

39.) M.A.Hepworth, K.H.Jack u. G.J.Westland, J.Inorg. and Nucl.Chemistry, Vol.2,79 (1956)

4o.) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.1, Birmingham, England (1969)

41.) J.J.Berzelius, Poggendorfsche Ann. 4,5 (1825)

42.) M.C.Marignac, Ann.Chim.Phys. 4,6 (1866)

43.) M.C.Marignac, Ann.Chim.Phys. 6o,257 (186o)

44.) R.Hoppe, Zeitschr.f.anorg.allg.Chem. 294,135 (1958)

45.) D.Babel, Structure and Bonding Vol.3,1 (1967)

46.) M.Giglio, Z.anorg.allg.Chem. 324,225 (1963)

47.) R.D.Shannon u. C.T.Prewitt, Acta Crystallogr. 825,925 (1969)

48.) G.Gattow, Angew.Chem. 72,583 (196o)

49.) G.Gattow, Naturwissenschaften 5o,152 (1963)

5o.) G.Gattow, Acta Crystallogr.(Copenhagen) 15,419 (1962)

51.) I.Morgenstern-Badarau, Y.Billiet, P.Poix u. A.Michel, C.R.Aca.Sci., Paris, 3668 (1965)

52.) J.Pebler, D.Reinen, K.Schmidt u. F.Steffens, J.Solid State Chem. 25 (1978) im Druck

53.) V.Lorenzelli, Th.Dupuis u. J.Lecomte, C.R.Acad.Sci. Paris, 1o57 (1964)

54.) V.Propach u. F.Steffens, Z.Naturforsch. 33b (1978), im Druck

55.) D.Reinen, Theor.Chim.Acta, 5,312 (1966)

56.) P.Köhl, U.Müller u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 392,124 (1972)

57.) D.Mullen, G.Heger u. D.Reinen, Solid State Commun. 17,1249 (1975)
D.Reinen ibid. 21,137 (1977)
D.Reinen u. C.Friebel, Structure and Bonding, im Druck

58.) I.Morgenstern-Badarau, J.Solid State Chem. 17,399 (1976)

59.) P.Köhl u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 4o9,257 (1974)

6o.) G.Will, Angew.Chemie, 9,3o7 (1969)

61.) G.Will, Angew.Chemie, 23,984 (1969)

62.) S.Klein u. H.Weitzel, J.Appl.Cryst. 8,54 (1975)

63.) G.H.Stout u. L.H.Jensen: X-Ray Structure Determination-A Practical-Guide-Collier-Macmillan Limited.London (1968)

64.) L.D.Landau u. E.M.Lifschitz, Statistical Physics, Pergamon Press, London (1958)

65.) H.Bärninghausen, W.E.Klein u. H.Wondratschek; Symmetrie-Beziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen; Kurs vom 26.9.1977 (Karlsruhe)

66.) J.Grefer u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 4o4,167 (1974)

67.) P.Köhler, Dissertation,Marburg (1976)

68.) C.Friebel u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 4o7,193 (1974)

69.) R.Englman, "The Jahn-Teller-Effect in Molecules and Crystals", Wiley-Interscience, New York (1972)

7o.) D.Babel u. R.Haegele, Z.anorg.allg.Chem. 4o9,11 (1974)

71.) H.G.v.Schnering, Z.anorg.allg.Chem. 4oo,2o1 (1973)

71a) D.Reinen u. H.Weitzel, Z.Naturforsch. 32b,476 (1977)

72.) K.H.Jack u. R.Maitland, Proc.Roy.Soc. 232 (1957)

73.) H.A.Jahn, E.Teller, Proc.Roy.Soc. A161,22o (1937)

74.) D.Reinen, Ber.Buns.Phys.Chem. 69,82 (1965)

75.) D.Reinen, Habilitationsschrift, Bonn

76.) D.Reinen, Monatsh.Chemie, 96,731 (1965)

76a) G.Schwab, Diplom-Arbeit, Marburg (1971)

77.) F.A.Cotton u. G.Wilkinson: Anorg.Chemie, Verlag Chemie Weinheim, Interscience Publishers (197o)

78.) R.W.G.Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publishers New York, Vol.3,797 (1965)

79.) F.Steffens, Diplom-Arbeit, Marburg (1974)

8o.) S.F.A.Kettle, Koordinationsverbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim(1972)

81.) J.Reedijk u. B.Nieuwenhuijse, Recueil, 91,553 (1972)

82.) E.Wasserman u. L.C.Snyeder u. W.A.Yager, Rec.Trav.Chim. Vol.41,1763 (1964)

83.) R.P.Penrose u. K.W.H.Stevens, Proc.phys.Soc. A63,29 (195o)

84.) R.W.G.Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publishers New York, Vol.3,798 (1965)

85.) M.Born u. R.Oppenheimer, Ann.Phys. 84,457 (1927)

86.) J.S.Griffith: "The Theory of Transition-Metal-Ions". Univ.Press, Cambridge, S.3oo (1961)

87.) B.Bleaney,K.D.Bowers u. M.H.L.Pryce, Proceed.Royal Soc. A281,34o

88.) C.Friebel, Sol.State Comm. Vol.15,639 (1974)
C.Friebel u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 413,51 (1975)
C.Friebel u. D.Reinen, Z.Naturforsch. 24a,1518 (1969)

89.) M.Gerloch u. J.R.Miller, Progr.Inorg.Chem.1o,1 (1968)

9o.) J.Grefer u. D.Reinen, Z.Naturforsch. 28a,464 (1973)

91.) C.Friebel, Z.Naturforsch. 29b,634 (1974)

92.) C.Friebel, Z.Naturforsch. 29b,295 (1974)

93.) F.K.Kneubühl, J.of Che.Phys. Vol.33,4,1o74 (196o)

94.) R.L.Möβbauer, Angew.Chemie, 83,14,524 (1971)

95.) J.Pebler, K.Schmidt u. H.Wasinski, Z.Naturforsch. 32b,5o7 (1977)

96.) K.G.Wertheim u. D.N.E.Buchanan, Phys.Rev. 161,478 (1967)

97.) A.Ito u. S.Morimoto, Proceed.5th Conf.on Mößbauer-Spectroscopie, S.161, Bratislava (1975)

98.) R.Zimmermann u. H.Spiering, Phys.State Solid.(b) 67,487 (1975)

99.) R.Ingalls, Phys.Rev. 133,A787 (1964)

loo.) A.Abragam u. B.Bleaney in "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Calderon Press, Oxford (197o)

lol.) C.K.Jørgensen in "Modern Aspects of Ligand Field Theory", Kap.13, North-Holland-Press (197o)

lo2.) F.S.Ham, Phys.Rev. 138A,1727 (1965)

lo3.) F.S.Ham, W.M.Schwarz u. M.C.M.O'Brien, Phys.Rev. 185,548 (1969)

Lebenslauf

13.1o.1943 : als Sohn des Buchhalters Ludwig Steffens und dessen Ehefrau Hilde geb.Keil in Korbach geboren.

Apr.5o-März 54: Besuch der Volksschule in Korbach.

Apr.54-März 6o: Besuch der Realschule in Korbach.

Apr.6o-Sept.63: Chemie-Laboranten-Lehre bei den Continental-Gummiwerken in Hannover.

Okt.63-März 69: als Chemie-Laborant im Continental-Gummiwerk Korbach tätig.

Apr.66-Sept.67: zwischenzeitliche Ableistung des Grundwehrdienstes.

Apr.69-März 72: Ingenieurstudium in der Fachrichtung Chemie an der Fachhochschule Mannheim.

Apr.72-Dez.73 : Chemie-Studium an der Philipps-Universität Marburg.

29.9.1972 : Eheschließung mit Brigitte geb.Tomek.

1974 : Anfertigung der Diplom-Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. D.Reinen.

Seit Jan.1975 : als wissenschaftlicher Angestellter im Sonderforschungsbereich 127 an der Philipps-Universität Marburg tätig.In dieser Zeit entstand unter der Betreuung von Herrn Prof.Dr. D.Reinen die vorliegende Dissertation.

Friedhelm Steffens

Marburg/Lahn im April 1978

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Babel, Bäßler, Ebert, Försterling, Heitz, Klamberg, Möbius, F.H.Müller, Pfeil, Reinen, Ruland, Schmid, Schweig, Stork.